Über die Einwirkung von Diazomethan auf Ketone in Gegenwart von Katalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Paul Pöhls

aus Hamburg

Marburg 1934

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

Als Dissertation angenommen am 4. Juni 1931.

Berichterstatter: *Professor Dr. Meerwein.*

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

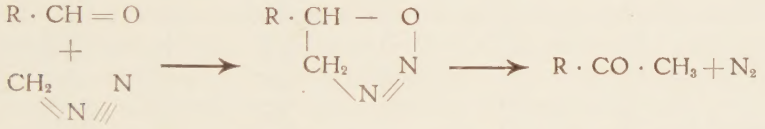
Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554414_0094

Theoretischer Teil

Wie zuerst Schlotterbeck[1]) im Jahre 1907 gefunden hat, reagieren Aldehyde mit Diazomethan unter Bildung von Methyl-ketonen. Später hat dann F. Arndt[2]) nachgewiesen, daß in einzelnen Fällen, so beim Chloral, beim o- und p-Nitro-benzaldehyd an Stelle der Ketone ganz oder teilweise die isomeren Aethylenoxyde erhalten werden. Die Reaktion verläuft unter Zwischenbildung der Dihydrofurodiazole, deren Entstehung sich in einzelnen Fällen hat nachweisen lassen[3]), nach folgendem Schema:



Ketone reagieren bei Abwesenheit von Katalysatoren nur dann, wenn sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ketongruppe eine polare Gruppe, z. B. eine CO-[4]), eine OH-[5]), oder eine C . Cl[6])-gruppe befindet. Einfache Ketone reagieren dagegen nicht mit Diazomethan[7]).

Veranlaßt durch eine gegenteilige Beobachtung von F. Arndt[8]) habe ich das Verhalten des Diazomethans gegenüber Aceton bei Abwesenheit von Katalysatoren nochmals eingehend geprüft. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen stellte ich fest, daß weder unverdünntes Aceton, noch eine Lösung desselben in Aether, Heptan, Toluol, Chloroform, Acetonitril und Essigsäure-anhydrid bei 0° in irgendwie nennenswertem Umfange mit Diazomethan reagiert.

Hierbei habe ich mich nicht darauf beschränkt, die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung zu verfolgen, sondern ich habe auch

[1]) F. Schlotterbeck, B. 40, 479 (1907).

[2]) F. Arndt und Mitarbeiter, Zschr. angew. Chem. 40, 1099 (1927); B. 61, 1107 (1928).

[3]) F. Schlotterbeck, B. 42, 2560 (1909).

[4]) Biltz und Paetzold, A. 433, 81 (1923), G. Heller, B. 52, 742 (1919), F. Arndt, B. 61, 1121 (1928).

[5]) H. Meerwein und G. Hinz, A. 484, 21 (1931).

[6]) F. Arndt, B. 62, 48 (1929) Anmerk. 8.

[7]) Biltz und Paetzold, A. 433, 85 (1923), H. Meerwein und W. Burneleit, B. 61, 1840 (1928).

[8]) F. Arndt, B. 62, 48 (1929) Anmerk. 8.

gleichzeitig die Abnahme des Diazomethan-gehaltes in bekannter Weise durch Titration mit ätherischer Benzoesäurelösung bestimmt[9]). Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder. Angewandt wurde in jedem Falle eine Lösung von 5 g Aceton in 50 ccm des betreffenden Lösungsmittels und 1 g Diazomethan. Bei vollständiger Zersetzung müßte 1 g Diazomethan unter normalen Bedingungen 533 ccm Stickstoff liefern. Die Messungen wurden bei 0° ausgeführt.

Lösungsmittel	Stdn. nach dem Einleit. des Diazom.	Stickstoffentw. in 10 Min.	5 ccm der Lösg. enth. g Diazom.
Aceton	5	0,3	0,141
	15	0,26	0,124
	23	0,5	0,112
Äther	3	0,3	0,071
	6	0,41	0,078
	20	0,45	0,075
Heptan	2,5	0,23	0,046
	6	0,2	0,049
	24	—	0,051
Toluol	0	0,4	0,058
	2	0,3	0,050
	24	—	0,050
Chloroform	0	0,5	0,042
	3	0,45	0,047
Acetonitril	1	—	0,062
	3	—	0,061
Essigsäure-anhydrid[10])	0	1,0	—
	1	1,0	—
	4	0,4	—

Wie man sieht, ist die Abnahme des Diazomethan-gehaltes in allen Fällen nur eine äußerst geringe, und dürfte auf den spontanen Zerfall des Diazomethans zurückzuführen sein[11]). Die Bildung einer Anlagerungsverbindung von Diazomethan an Aceton habe ich, im Gegensatz zu F. Arndt[12]) nicht beobachtet. Das zeigt auch die geringe Abnahme des Diazomethan-gehaltes einer Aceton-Diazomethanlösung, wie aus obenstehender Tabelle hervorgeht.

Daß die Anlagerungsverbindungen von Diazomethan an Carbonylverbindungen durch ätherische Benzoesäure nicht zerlegt werden, man

[9]) Marshall und Acree, B. 43, 2324 (1910).

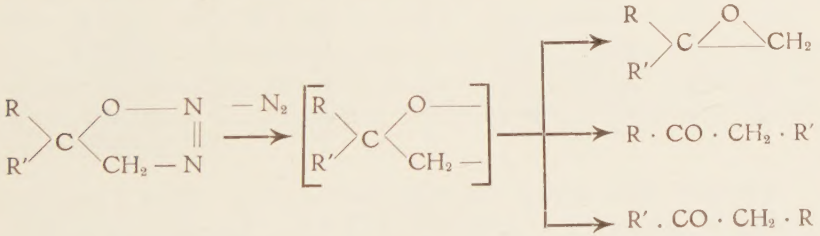
[10]) Es wurde frisch über wasserfreies Natriumacetat destilliertes Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 138,0°—138,5° verwendet. Trotzdem wurden noch zwei Gramm Diazomethan verbraucht, ehe die Essigsäureanhydrid-Diazomethan-Lösung beständig war, was wohl auf unvermeidbare Spuren Essigsäure zurückzuführen ist.

[11]) Eine Lösung von Diazomethan in Malonsäureester zeigt keine, in Nitromethan nur eine geringe Stickstoffentwicklung. Beide Lösungen färben sich mit der Zeit braun, ein Zeichen, daß eine anderweitige Reaktion eingetreten ist.

[12]) F. Arndt, B. 62, 48 (1929) Anmerk. 8.

also neben ihnen den Gehalt an freiem Diazomethan bestimmen kann, davon habe ich mich an der von Schlotterbeck[13]) aufgefundenen Additionsverbindung von Diazomethan an Chloral überzeugt. Bei dieser Gelegenheit machte ich die überraschende Beobachtung, daß diese Anlagerungsverbindung nur in ätherischer Lösung, nicht dagegen in Heptanlösung beständig ist[14]).

Die Reaktion zwischen Aceton und Diazomethan ist gegen katalytische Einwirkungen sehr empfindlich, so daß nur bei sorgfältigem Arbeiten so geringe Zerfallsgeschwindigkeiten, wie sie in umstehender Tabelle mitgeteilt sind, gefunden werden können. Als Katalysatoren für die Umsetzung von Ketonen mit Diazomethan wirken nach den Untersuchungen von H. Meerwein und W. Burneleit[15]) einmal ausgesprochen heteropolare Substanzen, wie Säuren und Salze, dann aber auch Verbindungen von starkem Dipol-charakter, wie das Wasser und die Alkohole, d. h. also solche Verbindungen, welche die Fähigkeit haben, sich an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch Nebenvalenzbindung zu addieren, und infolge intramolekularer Feldwirkung das elektrische Moment der CO-Bindung und damit dessen Reaktionsfähigkeit zu vergrößern. In Gegenwart genannter Katalysatoren reagieren auch die einfachen Ketone glatt mit Diazomethan. Hierbei entstehen, wahrscheinlich wieder unter Zwischenbildung der genannten Dihydrofurodiazole, nebeneinander Aethylenoxyde und homologe Ketone:



Die beschleunigende Wirkung der angeführten Katalysatoren auf die Umsetzung von Diazomethan mit Ketonen ist verschieden. Ich habe die Wirkung des Wassers und verschiedener

[13]) F. Schlotterbeck, B. 42, 2561 (1909).

[14]) Den Grund hierfür liefert vielleicht die Annahme, daß die Anlagerungsverbindung durch geringe Mengen des sauer reagierenden Chloralhydrats katalytisch zerlegt wird. Durch Äther wird aber nach Beobachtungen von H. Meerwein (A. 453, 33 (1927)) und Hantzsch (B. 58, 633 (1925)) die Säurewirkung schwacher Säuren völlig aufgehoben, nicht aber durch Heptan. So läßt sich z. B. nach Meerwein und Th. Bersin (B. 62, 1006 (1929)) der schwach saure Trichlor-äthylalkohol in Heptanlösung glatt methylieren, während er in ätherischer Lösung überhaupt nicht mit Diazomethan reagiert.

[15]) H. Meerwein und W. Burneleit, B. 61, 1840 (1928).

Alkohole nach dieser Richtung untersucht. Als Maßstab für die Geschwindigkeit der Umsetzung diente die in der Zeiteinheit entwickelte Menge Stickstoff. Zur Durchführung dieser Versuche bediente ich mich im wesentlichen der zuerst von J. H. Walton[16]) für die Ionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds und dann von W. Fränkel[17]) für die Kinetik des Diazoessigesters angegebenen Versuchsanordnung. Um den Endwert der Stickstoffentwicklung auch bei langsam verlaufenden Reaktionen zu ermitteln, war eine Vorrichtung getroffen, welche die Zugabe überschüssiger Benzoesäure ohne Öffnung der Apparatur gestattete. Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im experimentellen Teil beschrieben. Aceton wurde stets in erheblichem Überschuß verwendet, so daß die Reaktion pseudo-monomolekular verläuft, und somit die Konstante nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnet werden konnte. Die erhaltenen k-Werte zeigen durchweg eine befriedigende Konstanz.

Tabelle I.

Versuch	Katalysator	Prozentgehalt an Katalysator	Mittlerer Wert von k
1	Wasser (dest.)	8	0,0329
2	Wasser	10	0,0752
3	Methylalkohol	10	0,00418
4	Äthylalkohol	10	0,000950
5	Methylalkohol	20	0,0236
6	Äthylalkohol	20	0,00383
7	n-Propylalkohol	20	0,00181
8	i-Propylalkohol	20	0,000843

Wie man sieht, besitzt das Wasser die größte katalytische Wirksamkeit. Bei den Alkoholen nimmt ihre Wirkung mit steigendem Molekulargewicht, sowie beim Übergang von den primären zu den sekundären Alkoholen ab. Daß die Wirkung dieser Katalysatoren auf eine Veränderung in dem Elektronenaufbau der Carbonylgruppe zurückgeführt werden kann, geht aus Untersuchungen von H. A. Stuart[18]) und K. L. Wolf[19]) über den Einfluß des Wassers und der Alkohole auf die Ultraviolettabsorption des Acetons hervor. Die genannten Forscher fanden, daß die für die CO-Gruppe charakteristische Absorptionsbande des Acetons unter dem Einfluß der genannten Lösungsmittel eine Verschiebung nach

[16]) J. H. Walton, Zschr. f. phys. Chem. **47**, 188 (1904).
[17]) W. Fränkel, Zschr. f. phys. Chem. **60**, 206 (1907).
[18]) H. A. Stuart, Ztschr. Physik **51**, 490 (1928).
[19]) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **2**, 30 (1929).

kürzeren Wellenlängen hin erfährt. Es ist bemerkenswert, daß auch in diesem Fall das Wasser den größten Einfluß hat, und daß bei den Alkoholen der Einfluß mit steigendem Molekulargewicht und beim Übergang von den primären zu den sekundären Alkoholen abnimmt. Es besteht danach eine weitgehende Parallele zwischen der katalytischen Wirksamkeit dieser Lösungsmittel und ihrem Einfluß auf die Verschiebung der Absorptionsbande der Carbonylgruppe im Ultraviolett.

Wie schon oben betont, wird die Wirksamkeit des Wassers und der Alkohole von H. Meerwein auf die Vergrößerung des elektrischen Moments der CO-Gruppe durch das angelagerte polare Molekül zurückgeführt. Demgegenüber hat in neuster Zeit E. Bergmann[20]) die Vermutung ausgesprochen, daß die katalytische Wirkung des Wassers und der Alkohole auf die Umsetzung der Ketone mit Diazomethan letzten Endes auf eine Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen sei. Das aus dem Diazomethan unter dem katalytischem Einfluß der Wasserstoffionen entstehende Methylen soll nach seiner Ansicht in nascierendem Zustande mit dem Keton unter Bildung von Aethylenoxyden und homologen Ketonen reagieren. Zur Stütze seiner Ansicht führt Bergmann an, daß besonders gereinigter Methylalkohol nur eine sehr geringe Wirkung auf die Umsetzung von Ketonen mit Diazomethan ausübt.

Zur Prüfung dieser Annahme habe ich die katalytische Wirkung des Wassers von verschiedenem Reinheitsgrad: Leitfähigkeitswasser, destilliertes Wasser und Leitungswasser, und diejenige von n/10 Natronlauge in der oben geschilderten Weise bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Versuch	Katalysator	Prozentgehalt an Katalysator	Mittlerer Wert von k
1	Leitfähigkeitswasser	10	0,0691
2	dest. Wasser	10	0,0752
3	Leitungswasser	10	0,0874
4	n/10 Natronlauge	10	0,0750

Wie man sieht, unterscheiden sich die Konstanten der verschiedenen Wassersorten nur unwesentlich voneinander. Die etwas höheren Konstanten des Leitungswassers und des destillierten Wassers lassen sich ungezwungen durch einen höheren Kohlendioxydgehalt desselben erklären. Besonders eindringlich aber wird die Bergmann'sche An-

[20]) E. Bergmann, B. 63, 2576 (1930).

sicht dadurch widerlegt, daß Wasser und n/10 Natronlauge nahezu die gleiche katalytische Wirkung besitzen. Auch mit n/1 Natronlauge wurde eine nur unwesentlich kleinere Konstante gefunden, nämlich k = 0,0467. Doch zeigt die Konstante einen stetig abnehmenden Wert, was auf sekundäre Reaktionen hindeutet. Jedenfalls fällt durch diese Versuche die Möglichkeit fort, die katalytische Wirkung des Wassers auf diejenige der Wasserstoff-ionen zurückzuführen.

Gegen die Bergmann'sche Auffassung spricht weiter die Tatsache, daß das Aceton in Gegenwart solcher Substanzen, die das Diazomethan unter Bildung von Methylen zersetzen — z. B. in Gegenwart von Borsäureestern und Aluminiumalkoholaten [21]) — nicht methyliert wird. Vielmehr wird unter diesen Bedingungen das Diazomethan ausschließlich in Polymethylen verwandelt.

Die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Ketone mit Diazomethan reagieren, hängt sehr von ihrer Konstitution ab. Ich habe in der oben angeführten Apparatur eine Reihe von Ketonen nach dieser Richtung hin untersucht. Die Untersuchungen erfolgten in allen Fällen in äthylalkoholischer Lösung. In diesem Falle wurden das Keton und das Diazomethan in äquivalenten Mengen verwendet, so daß die Reaktion nicht monomolekular sondern bimolekular verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante k' wurde demgemäß nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechnet:

$$k' = \frac{1}{a \cdot t}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right)$$

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Versuch	Keton	Mittlerer Wert von $k' \times 1000$
1	Aceton	0,259
2	Methyl-äthylketon	0,104
3	Methyl-n-propylketon	0,0391
4	Methyl-i-propylketon	0,0249
5	Diäthylketon	0,0274
6	Acetophenon	0,0409
7	Phenylaceton	0,0983

Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Ketonen mit Diazomethan nimmt also mit steigendem Molekulargewicht des Ketons ab; ebenso, wie aus einem Vergleich des Methyl-n-propylketons und Methyl-i-propylketons zu ersehen ist, mit einer Verzweigung der Kohlen-

[21]) Aus unveröffentlichten Arbeiten von H. Meerwein.

stoffkette. Unter den isomeren Ketonen besitzen die Methylketone die größere Reaktionsfähigkeit. Eine Phenylgruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zur Carbonylgruppe setzt — wie das Beispiel des Acetophenons zeigt — die Reaktionsfähigkeit stark herab [22]).

Die folgenden Versuche, welche mit cyclischen Ketonen ausgeführt wurden, zeigen, daß beim Übergang von den acyclischen zu den cyclischen Ketonen mit gleichem Kohlenstoffgehalt die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe außerordentlich stark ansteigt. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengefaßt.

Tabelle IV.

Versuch	Keton	Mittlerer Wert von $k' \times 1000$
1	Cyclopentanon	0,200
1a	Cyclopentanon	0,220
2	Cyclohexanon	(0,662 – 0,477)
2a	Cyclohexanon [23])	(0,53 —0,34)
3	Cycloheptanon	0,0252
4	Cyclooctanon	0,0125

Auch hier sinkt im allgemeinen die Reaktionsfähigkeit der Ketone mit steigendem Molekulargewicht. Nur das Cyclohexanon fällt mit seiner relativ großen Reaktionsgeschwindigkeit aus der Reihe heraus. Dieses Keton zeigt auch insofern ein anormales Verhalten, als die Geschwindigkeitskonstante k' einen mit der Zeit stark abnehmenden Wert aufweist, während die Konstanten bei den übrigen Ketonen eine befriedigende Konstanz besitzen. Ein Grund für dieses abweichende Verhalten des Cyclohexanons konnte nicht gefunden werden.

Eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Ketone gegenüber Diazomethan läßt deutlich erkennen, daß es sich hierbei um den Einfluß einer sogenannten sterischen Behinderung handelt. Das spricht stark für die Zwischenbildung von Anlagerungsverbindungen — Dihydrofurodiazolen — bei der Umsetzung der Ketone mit Diazomethan. Demgemäß besteht eine weitgehende Parallele zwischen der Leichtigkeit, mit der die Ketone mit Diazomethan reagieren, und solchen Ketonreaktionen, bei denen man gleichfalls primäre Additionsreaktionen anzunehmen hat. Hierher gehört die Bildung der Oxime und der Phenylhydrazone. Zum Beweis hierfür gebe ich nachstehend eine Übersicht über die prozentualen Ausbeuten an Phenyl-

[22]) Das Benzophenon reagiert, auch in äthylalkoholischer Lösung überhaupt nicht mit Diazomethan.

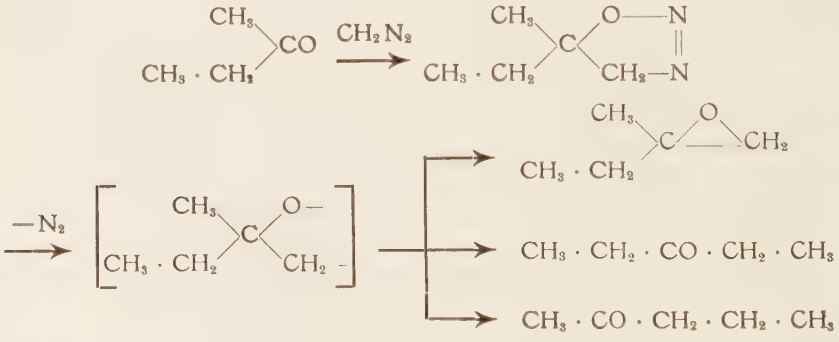
[23]) Das im Versuch 2a verwandte Cyclohexanon war besonders sorgfältig über das Semicarbazon gereinigt worden.

hydrazonen, die aus verschiedenen Ketonen unter gleichen Reaktionsbedingungen nach einstündiger Versuchsdauer entstehen [24]).

Keton	Ausbeute an Phenylhydrazon in Prozenten
Aceton	66
Methyl-äthylketon	52
Methyl-n-propylketon	38
Methyl-i-propylketon	15
Diäthylketon	11
Acetophenon	3,7
Phenylaceton	30
Cyclopentanon	42,3
Cyclohexanon	39,7
Cycloheptanon	26,9

Die Parallele zwischen der Leichtigkeit der Bildung von Phenylhydrazonen und der Geschwindigkeit der Umsetzung der Ketone mit Diazomethan ist demnach eine vollständige.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren und die Reaktionsfähigkeit der Ketone gegenüber Diazomethan festgelegt waren, habe ich die Umsetzung verschiedener acyclischer und cyclischer Ketone mit Diazomethan in Gegenwart von Katalysatoren präparativ durchgearbeitet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Bildung homologer Ketone aus ihren niederen Homologen unter Wanderung einer Alkylgruppe erfolgt. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf unsymmetrische Ketone war daher die Möglichkeit zur Bildung zweier isomerer homologer Ketone gegeben, je nachdem, welche der Alkylgruppen bei der Reaktion ihren Platz wechselt. So können aus dem Methyl-äthylketon nebeneinander Diäthylketon und Methyl-n-propylketon entstehen:



[24]) P. Petrenko-Kritschenko, B. 34, 1702 (1901); A. 341, 150 (1905); J. pr. Ch. (2) 81, 314 (1910); 83, 195 (1911).

Die Einwirkung von Diazomethan auf Ketone bietet daher die Möglichkeit, die Wanderungsleichtigkeit der verschiedenen Radikale miteinander zu vergleichen. Nachstehend beschreibe ich zunächst die bei den acyclischen Ketonen erhaltenen Ergebnisse.

Das Methyl-äthylketon wurde in Gegenwart von Wasser methyliert. Auf 1 Mol. Keton wurden ca. 1,6 Mol. Diazomethan verwandt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch mit ganz verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um das entstandene asym. Methyl-äthyl-äthylenoxyd in das asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol überzuführen

und so von den gleichzeitig entstandenen Ketonen zu trennen. Nach der Neutralisation der Schwefelsäure mit Barytwasser wurden die Ketone mit Wasserdampf abgeblasen, mit Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Bisulfit geschüttelt. Hierbei reagiert nur das Methyl-n-propylketon mit Bisulfit[25]), während das gleichzeitig entstandene Diäthylketon unverändert bleibt[26]). Dann wurden die drei auf diese Weise getrennten Reaktionsprodukte in üblicher Weise aufgearbeitet. Hierbei wurden erhalten aus 20 g Methyl-äthylketon:

11 g asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol, $CH_3 \cdot CH_2 \diagup CH_3 \diagdown C(OH) \cdot CH_2(OH)$;

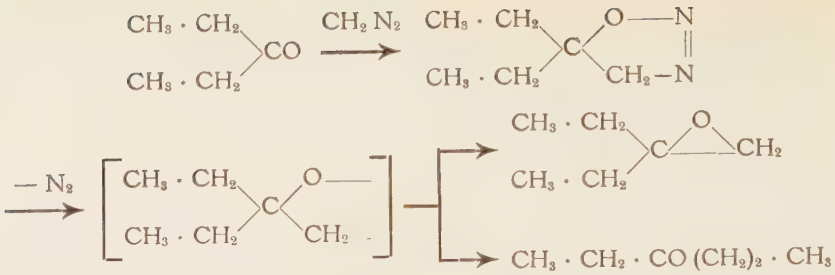
3,2 g Diäthylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$;

3,7 g Methyl-n-propylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Daraus ergibt sich, daß in der Wanderungsleichtigkeit der Methyl- und Aethyl-gruppe kein wesentlicher Unterschied besteht.

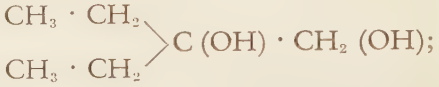
Das Diäthylketon wurde in analoger Weise methyliert. Hierbei kann außer dem asym. Diäthyl-äthylenoxyd nur ein einziges homologes Keton, das Aethyl-n-propylketon entstehen.

[25]) F. Grimm, A. 157, 253 (1871).
[26]) J. Schramm, B. 16, 1583 (1883).



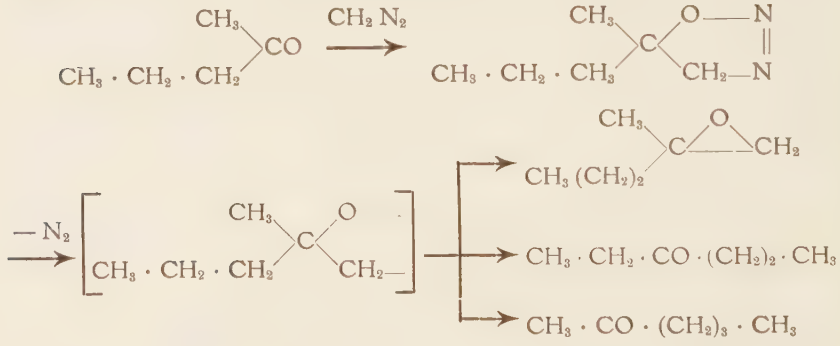
Es wurden aus 20 g Diäthylketon erhalten:

8,7 g asym. Diäthyl-äthylenglykol,



5,2 g Aethyl-n-propylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Beim Methyl-n-propylketon, das im übrigen in gleicher Weise mit Diazomethan behandelt wurde, war wiederum das Auftreten zweier isomerer Ketone, des Aethyl-n-propylketons und des Methyl-n-butylketons gegeben, je nachdem, ob die Methyl- oder die n-Propyl-gruppe der Wanderung unterliegt.



Der Versuch hatte folgendes Ergebnis: aus 20 g Methyl-n-propylketon wurden erhalten:

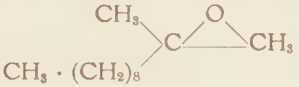
16 g asym. Methyl-n-propyl-äthylenglykol,

2,7 g Aethyl-n-propylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$;

1,1 g Methyl-n-butylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Aus diesem Versuchsergebnis geht deutlich hervor, daß die Methylgruppe eine größere Wanderungsleichtigkeit besitzt, als die n-Propyl-gruppe.

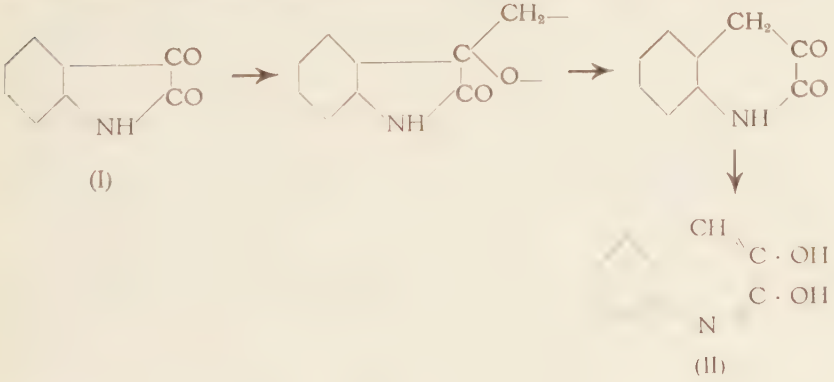
Vergleicht man die bei den vorstehenden Ketonen erhaltenen Versuchsergebnisse miteinander, so erkennt man, daß mit wachsendem Molekulargewicht des Ketons die Menge an Aethylenoxyd (isoliert als Glykol) zunimmt. Damit stimmt überein, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Methyl-nonylketon $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$ überhaupt kein homologes Keton, sondern ausschließlich das asym. Methyl-nonyl-äthylenoxyd



isoliert werden konnte.

Wie aus den auf Seite 6 wiedergegebenen Versuchen deutlich hervorgeht, nimmt die Leichtigkeit, mit der die Ketone mit Diazomethan reagieren, mit steigendem Molekulargewicht stark ab. Daher kommt es, daß die bei der Reaktion entstehenden homologen Ketone praktisch erst dann mit Diazomethan reagieren, wenn das gesamte niedermolekulare Keton verbraucht ist. Die Reaktion verläuft also, wenn man nicht einen zu großen Überschuß an Diazomethan verwendet, bei den acyclischen Ketonen einheitlich.

Ein besonderes Interesse bot die Einwirkung von Diazomethan auf cyclische Ketone. Bei gleichartiger Reaktion wie bei den acyclischen Ketonen mußte in diesem Falle die Bildung von ringhomologen Ketonen neben den Aethylenoxyden erwartet werden. Derartige Ringerweiterungen sind bereits in einigen Spezialfällen beobachtet worden. So entsteht bei der Einwirkung von Diazomethan auf Isatin[27]) (I) neben dem Aethylenoxyd das 2,3-Dioxy-chinolin (II), dessen Bildung, worauf zuerst F. Arndt[28]) hingewiesen hat, sich in folgender Weise deuten läßt:

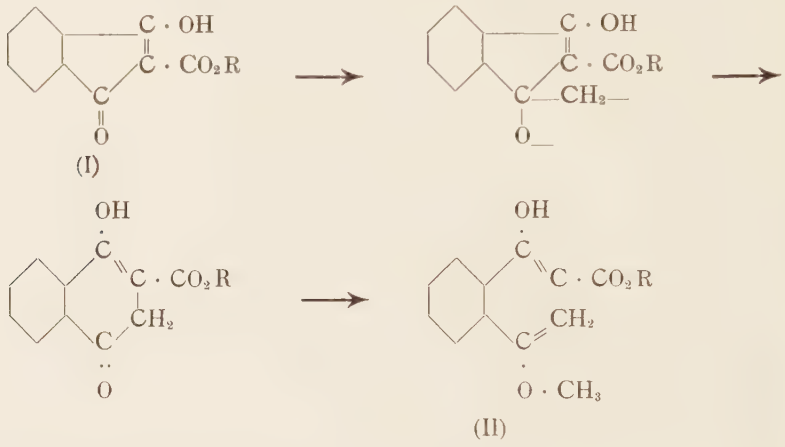


(I)

(II)

[27]) G. Heller, B. **52**, 741 (1919).
[28]) F. Arndt, B. **62**, 49 (1929).

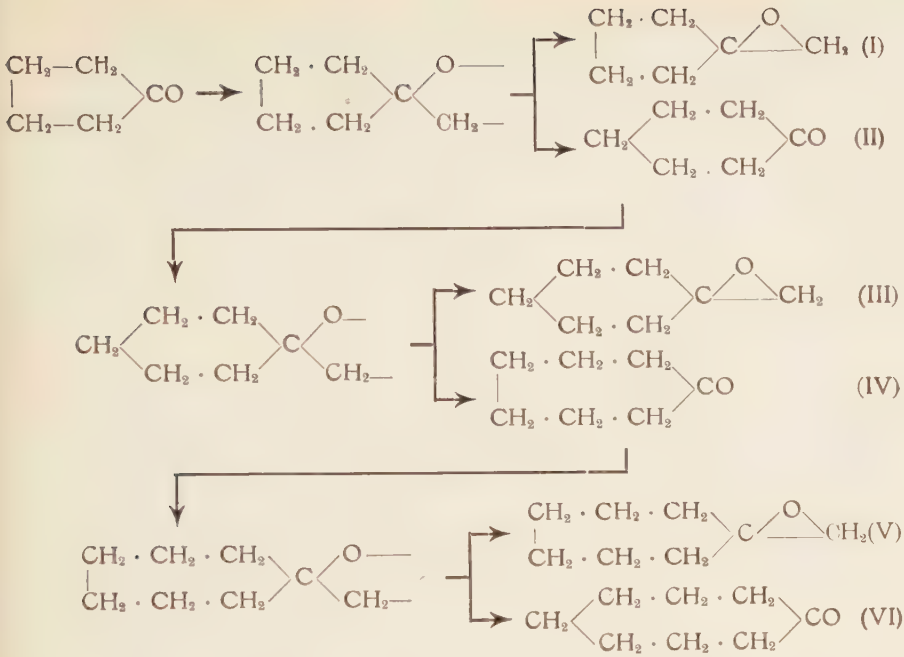
In ähnlicher Weise geht, wie von A. Hantzsch und E. Czapp[29]) zuerst aufgefunden, und von F. Arndt[30]), auf Grund seiner Arbeiten über das Isatin, richtig interpretiert wurde, der Oxindon-carbonsäure-ester (I) bei der Einwirkung von Diazomethan in den 1-Oxy-4-methoxy-naphtalin-2-carbonsäure-ester (II) über:



Auch hier reagiert zunächst das Ketoncarbonyl, das in diesem Falle unter dem Einfluß der benachbarten Doppelbindung reaktionsfähig gemacht wird.

Cyclopentanon und Cyclohexanon reagieren, wie aus der Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten auf Seite 7 ersichtlich ist, außerordentlich leicht mit Diazomethan in Gegenwart von Katalysatoren, und zwar ist die Reaktionsfähigkeit des Cyclohexanons noch etwas größer als diejenige des Cyclopentanons. Es war daher zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopentanon die Reaktion nicht beim Cyclohexanon stehen bleibt, sondern direkt weiter zu den höheren Ringhomologen Cycloheptanon und Cyclooctanon führt. Die Untersuchungen haben die aus den Geschwindigkeitsmessungen zu erwartenden Ergebnisse vollkommen bestätigt. Das Cyclopentanon lieferte nebeneinander: Tetramethylen-äthylenoxyd (I), Pentamethylen-äthylenoxyd (III), Cycloheptanon (IV) und Cyclooctanon (VI), deren Entstehen durch folgendes Schema zu erklären ist:

[29]) A. Hantzsch und E. Czapp, B. **63**, 566 (1930).
[30]) F. Arndt, B. **63**, 1180 (1930).



Das Tetramethylen- und Pentamethylen-äthylenoxyd (I) und (III) wurden in die zugehörigen Glykole übergeführt, Cycloheptanon (IV) und Cyclooctanon (VI) als solche isoliert und durch ihre Semicarbazone identifiziert. Das ebenfalls zu erwartende Hexamethylen-äthylenoxyd (V) konnte nicht gefunden werden. Das Cyclohexanon (II) läßt sich bei der Reaktion nicht fassen, weil es, wie schon gesagt, mit Diazomethan schneller reagiert als das Cyclopentanon. Beim Cyclooctanon scheint die Reaktion ihr Ende erreicht zu haben. Das stimmt mit der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Diazomethan überein, wie sie aus der Tabelle auf Seite 7 ersichtlich ist.

Die Mengenverhältnisse der bei der Methylierung von Cyclopentanon mit Diazomethan in Gegenwart von Wasser erhaltenen Reaktionsprodukte waren folgende: Aus 20 g Cyclopentanon wurden erhalten:

8,0 g Glykolgemisch, bestehend aus

Tetramethylen-äthylenglykol $CH_2(CH_2)_3C(OH)\cdot CH_2(OH)$

und Pentamethylen-äthylenglykol $CH_2(CH_2)_4C(OH)\cdot CH_2(OH)$

1,7 g Cycloheptanon (IV)

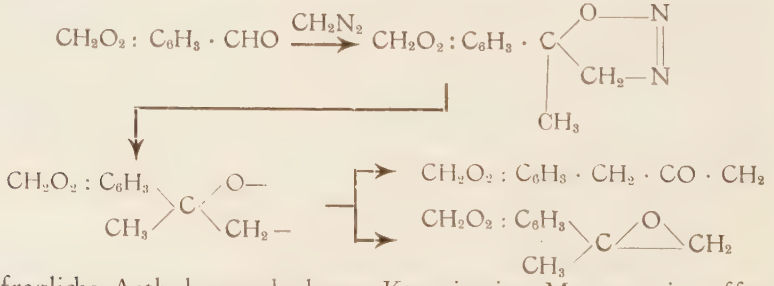
13,2 g Cyclooctanon (VI).

Das Ergebnis der Einwirkung von Diazomethan auf Cyclohexanon stimmt im wesentlichen mit dem beim Cyclopentanon gefundenen überein. Die Methylierung erfolgte in diesem Fall in äthylalkoholischer Lösung, da das Wasser in Cyclohexanon zu wenig löslich ist. Auch hier wurde neben dem Pentamethylen-äthylenoxyd (III), das wiederum in das entsprechende Glykol übergeführt wurde, zur Hauptsache Cyclooctanon neben Cycloheptanon erhalten. Das Mengenverhältnis an Reaktionsprodukten war in diesem Falle das folgende: Aus 15 g Cyclohexanon wurden erhalten:

3,9 g Pentamethylen-äthylenglykol
3,1 g Cycloheptanon
7,7 g Cyclooctanon.

Durch diese Reaktion ist das Cyclooctanon zu einer relativ leicht zugänglichen Verbindung geworden. Etwa gleichzeitig mit meinen Versuchen hat auch E. Mosettig[31]) nach dem von H. Meerwein und W. Burneleit[32]) angegebenen Verfahren die Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopentanon und Cyclohexanon untersucht. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit meinen Versuchen, nur daß ihm eine quantitative Bestimmung und Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte nicht gelungen ist.

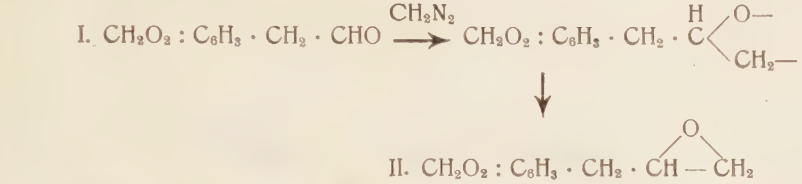
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Piperonal $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CHO$ in ätherischer Lösung in Gegenwart von Methylalkohol hat Mosettig neben dem zu erwartenden Aceto-piperon $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Piperonylaceton $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und ein mit diesem isomeres Aethylenoxyd gefunden[33]). Auf Grund der von H. Meerwein und W. Burneleit[32]) erhaltenen Ergebnisse über die Einwirkung von Diazomethan auf Aceton in Gegenwart von Alkohol, lag es nahe, diese Reaktion in folgender Weise zu interpretieren:



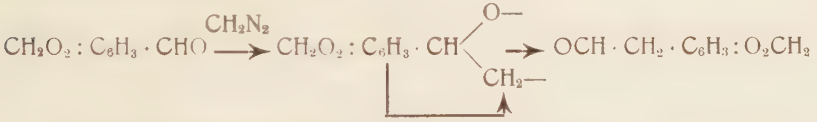
Das fragliche Aethylenoxyd, dessen Konstitution Mosettig offen gelassen hatte, sollte danach das β-Piperonyl-propylenoxyd sein.

[31]) E. Mosettig, Am. Soc. **52** II, 3456 (1930).
[32]) H. Meerwein und W. Burneleit, B. **61**, 1840 (1928).
[33]) E. Mosettig, B. **61**, 1391 (1928).

In einer späteren Arbeit jedoch hat Mosettig[34]) nachgewiesen, daß das erhaltene Aethylenoxyd mit dem Safroloxyd (II) identisch ist, dessen Entstehung nur durch Einwirkung von Diazomethan auf intermediär entstandenen Piperonyl-acetaldehyd (I) zu erklären ist.

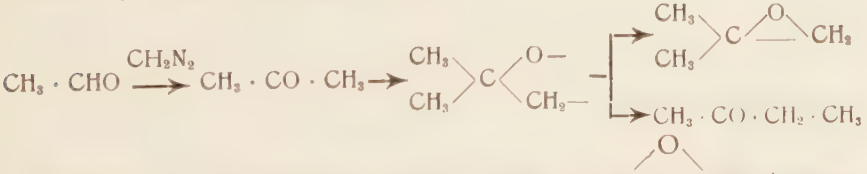


Man wird, die Bildung von Piperonyl-acetaldehyd bei der Einwirkung von Diazomethan auf Piperonal so zu deuten haben, daß in diesem Falle nicht, wie bei allen übrigen untersuchten Reaktionen von Diazomethan mit Aldehyden, ein Wasserstoffatom sondern die Piperonylgruppe gewandert ist.



Die Möglichkeit für einen derartigen Reaktionsverlauf ist durch die Untersuchungen von Tiffeneau und seiner Schule[35]) über die Semipinakolin-umlagerung gegeben. Überraschend ist nur bei dem Mosettigschen Befund die Bildung eines Aethylenoxydes aus dem Piperonyl-acetaldehyd. Um diesen Befund besser zu begründen, habe ich die Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd und Phenyl-acetaldehyd genauer untersucht, wobei ich ein besonderes Augenmerk darauf richtete, ob evt. auch bei diesen Aldehyden — wenn auch in untergeordnetem Maße — die Bildung eines Aethylenoxydes neben dem zu erwartenden Keton zu beobachten ist. Die Versuche sind in beiden Fällen in negativem Sinne ausgefallen.

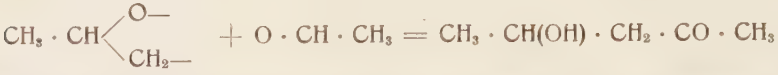
Acetaldehyd liefert ausschließlich Aceton und dessen weitere Methylierungsprodukte: das asym. Dimethyl-äthylenoxyd und homologe Ketone.



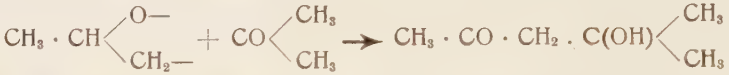
Monomethyl-äthylenoxyd $CH_3 \cdot CH - CH_2$ konnte weder bei Gegenwart, noch in Abwesenheit von Katalysatoren aufgefunden werden.

[34]) E. Mosettig, B. **61**, 1391 (1928).
[35]) Tiffeneau, Ann. Chim. (8) **10**, 322 (1907).

Dagegen beobachtete ich eine andere Nebenreaktion bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd, nämlich die reichliche Bildung von Hydracetyl-aceton, welche durch Wechselwirkung von 2 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Diazomethan zu erklären ist:



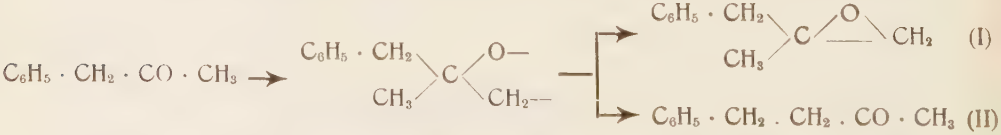
Die Ausbeute an Hydracetyl-aceton bezogen auf die angewandte Acetaldehydmenge betrug 31,5%. Die Anwendung von überschüssigem Acetaldehyd ergab keine Steigerung der Ausbeute an Hydracetyl-aceton. Ebenso wenig gelang es durch Einwirkung von Diazomethan auf ein Gemisch von 1 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol. Aceton gemäß folgendem Schema:



einen gemischten Ketonalkohol, den Diacetonalkohol zu erhalten. Eine ähnliche Reaktion wie die Bildung des Hydracetyl-acetons aus 2 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Diazomethan hat bereits Schlotterbeck bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chloral beobachtet [36]). Neben dem Trichlor-methyl-äthylenoxyd $CCl_3 \cdot CH\!<\!\begin{matrix}O\\ \diagup\diagdown\\ CH_2\end{matrix}$ entstand hierbei aus 2 Mol. Chloral und 1 Mol. Diazomethan das sym. Trichlor-chloralaceton. $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf unverdünnten Phenylacetaldehyd konnte nur Phenylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gefunden werden. Ein erheblicher Teil des Phenylacetaldehyds unterliegt der Polymerisation.

Das auf Grund der Mosettig'schen Befunde zu erwartende Allylbenzoloxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\!<\!\begin{matrix}O\\ \diagup\diagdown\\ CH_2\end{matrix}$ konnte auch bei der Reaktion in äthylalkoholischer Lösung nicht aufgefunden werden. Phenyl-acetaldehyd gibt auch hier nur Phenylaceton, das nun — ebenso wie die aliphatischen Ketone — in Gegenwart von Alkohol mit Diazomethan das asym.-Benzyl-methyl-äthylenoxyd (I), und das Benzyl-aceton (II) liefert.



Es scheint also, daß der Piperonyl-acetaldehyd in dieser Beziehung eine Sonderstellung einnimmt.

[36]) F. Schlotterbeck, B. 42, 2559 (1909).

Experimenteller Teil.

Kinetische Untersuchungen.

1. Quantitative Untersuchungen über die Einwirkung von Diazomethan auf Aceton in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel.

Das Diazomethan wurde, wie auch bei allen folgenden Versuchen aus Nitroso-methyl-urethan und Natrium-glykolatlösung — nach H. Meerwein und W. Burneleit[37]) — entwickelt, und unter Zwischenschaltung einer leeren gekühlten Waschflasche zum Abfangen der Alkoholdämpfe, in die betreffende Lösung eingeleitet.

Beim Einleiten von Diazomethan in Aceton und seine Lösungen tritt meist im Anfang eine geringe Stickstoffentwicklung auf, die auf unvermeidbare, katalytisch wirkende Verunreinigungen zurückzuführen ist. Dieselbe läßt rasch nach und erreicht nach 2—3 Stunden einen nahezu konstanten Wert. Der entweichende Stickstoff wurde in einer mit Butylalkohol gefüllten Bürette aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wurde bei diesen Versuchen nicht geschüttelt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind bereits im theoretischen Teil ausführlich angegeben.

Um festzustellen, ob die zunächst auftretenden Additionsprodukte von Diazomethan an Aldehyde und Ketone auf ätherische Benzoesäure einwirken, oder ob es möglich ist, das freie Diazomethan neben diesen Anlagerungsprodukten zu titrieren, habe ich die Einwirkung von Diazomethan auf Chloral in ätherischer Lösung quantitativ verfolgt, da Chloral nach Schlotterbeck[38]) eine ziemlich beständige, gelb gefärbte Anlagerungsverbindung bildet.

Zu einer Auflösung von 0,261 g Diazomethan in 25 ccm Aether wurde bei 0° in Portionen von 5 ccm eine Lösung von 0,826 g Chloral (berechnet 0,917 g) in 20 ccm Aether hinzugefügt. — Das Chloral war frisch dargestellt und über etwas Phosphorpentoxyd destilliert[39]). Das Diazomethan ist also in geringem Überschuß vorhanden. Die Stickstoffentwicklung ist gering und beträgt 27 ccm in 3 Stunden, was einem Diazomethan-Zerfall von 0,051 g entspricht.

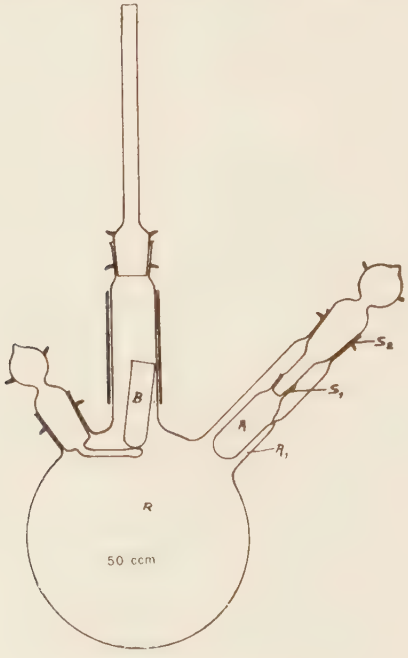
[37]) H. Meerwein und W. Burneleit, B. **61**, 1840 (1928).
[38]) F. Schlotterbeck, B. **42**, 2561 (1909).
[39]) van Bossen, Phys. Chem. **62**, 681.

Nach dieser Zeit war mit Hilfe von ätherischer Benzoesäurelösung kein Diazomethan mehr titrierbar. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt und entfärbte sich auch nach Zusatz der Benzoesäure nicht. Das Anlagerungsprodukt von Diazomethan an Chloral reagiert also nicht mit Benzoesäure, so daß die Bestimmung des Diazomethans auch in Gegenwart dieses Additionsproduktes möglich ist.

2. Quantitative Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von Aceton mit Diazomethan.

Für diese und auch für die folgenden Versuche wurde im wesentlichen die zuerst von J. H. Walton für die Ionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds und später von Fränkel für die katalytische Zersetzung des Diazoessigesters benutzte Apparatur verwendet. Eine eingehende Beschreibung dieser Apparatur ist von J. H. Walton (Ph. Ch. *47*, 188) gegeben.

Um den Endwert der Stickstoffentwicklung auch bei langsam verlaufenden Reaktionen zu ermitteln — bei den folgenden Versuchen handelt es sich zum größten Teil um solche — ist eine Vorrichtung getroffen, die es ohne Öffnung der Apparatur gestattet, überschüssige Benzoesäure zum Reaktionsgemisch zu geben. Die Einrichtung ist in untenstehender Skizze wiedergegeben. Das kleine Fläschchen A, in



dem sich die Benzoesäure befindet, ist durch einen Schliff S_1 mit dem in Seitenarm A_1 durch einen weiteren Schliff S_2 frei beweglichen Glasstab verbunden. Wird dieser gedreht, so stößt der kleine Ansatz des Fläschchens A an den in gleicher Höhe an der Innenwand des Seitenarms A_1 befindlichen Ansatz; die Verbindung zwischen Glasstab und A wird gelockert, und A fällt in die acetonische Lösung. Das noch nicht verbrauchte Diazomethan wird durch die Benzoesäure zersetzt, und der Endwert der Stickstoffentwicklung ist so bestimmt.

Vor jedem Versuch wird der 50 ccm fassende Reaktionskolben gründlich mit Alkohol und Aether gewaschen und darauf im Vacuum im Exsiccator getrocknet. Sämtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt. Die Versuchsmethodik ist folgende:

Die Aceton-Diazomethanlösung, deren Gehalt an Diazomethan durch vorherige Titration mit ätherischer Benzoesäurelösung bestimmt war, wurde in den Reaktionskolben hineinpipettiert. Um Zersetzung zu vermeiden, wurde die Aceton-Diazomethanlösung in die Pipette hineingedrückt. Das Reagensgläschen B wurde mit dem Katalysator beschickt und in den Hals des Reaktionskolbens R gesetzt; das Fläschchen A, mit Benzoesäure gefüllt, mit dem Glasstab verbunden und das ganze in den Seitenarm A_1 eingeführt. Das Gesamtvolumen an Reaktionslösung und Katalysator betrug bei allen Versuchen 10 ccm. Nun wurde der Reaktionskolben an den Schüttelapparat angeschlossen und mit der mit Butylalkohol gefüllten Gasbürette verbunden. Nach etwa 10 Min. hat der Kolbeninhalt die Temperatur des Thermostaten angenommen, an der Bürette kann unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers im Wassermantel und des Barometerstandes die erste Ablesung gemacht werden. Das Röhrchen B läßt man darauf unter gleichzeitiger Ablesung der Zeit ins Reaktionsgefäß fallen, die Reaktion wird damit eingeleitet, und der Schüttelapparat bis zu ungefähr 200—250 Umdrehungen in der Minute in Bewegung gesetzt.

Nachdem Katalysator und Aceton-Diazomethanlösung sich ordentlich gemischt haben, die Stickstoffentwicklung eine regelmäßige wird, was ungefähr nach 3—5 Min. eintritt, wird die zweite Ablesung an der Bürette unter Berücksichtigung der Zeit gemacht und so fort. Je nach der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung dauert ein Versuch $^3/_4$ bis zu 2 Stunden. Dann wird die Benzoesäure zum Gemisch gegeben und durch weiteres Schütteln — etwa noch 5 Min. — der Endwert der Stickstoffentwicklung bestimmt.

Das zu den Versuchen verwendete Aceton war über Kaliumpermanganat destilliert, sorgfältig längere Zeit mit Kaliumcarbonat getrocknet und zweimal mit Hilfe einer Widmer-Kolonne unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die verwendeten Alkohole wurden — mit Ausnahme des Methyl-alkohols, der nur längere Zeit über Mag-

nesium gekocht wurde — nacheinander mit Kalk, Calcium und Sulfanilsäure behandelt.

Die erhaltenen Resultate sind nach der Gleichung für eine Reaktion 1. Ordnung berechnet, da das Aceton in allen Fällen in großem Überschuß vorhanden war, also praktisch nur die Diazomethan-konzentration verändert wurde. In der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

bedeuten a die Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs auf 0° und 760 mm umgerechnet und x die in der Zeit t entwickelte Stickstoffmenge.

Versuche zur Tabelle I. (S. 4).

Versuch 1. Katalysator: destilliertes Wasser 8%.

9,2 ccm Aceton, 0,8 ccm Wasser enthalten
0,0438 g Diazomethan (23,4 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 10,5°, 744 mm	a — x	k
2	3,2	21,8	—
5	5,2	19,9	—
8	7,2	18,0	0,0338
12	9,5	15,8	0,0329
17	12,0	13,4	0,0329
22	14,2	11,3	0,0332
27	16,0	9,6	0,0332
32	17,4	8,3	0,0324
37	18,7	7,1	0,0322
	Endwert: 26,3		Mittel: 0,0329

Versuch 2. Katalysator: destilliertes Wasser 10%.

9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Wasser enthalten
0,0597 g Diazomethan (31,82 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 11,0°, 744 mm	a — x	k
4	11	20,5	—
6	14,2	17,5	—
9	17,9	14,0	0,0745
13	21,8	10,3	0,0760
16	23,9	8,3	0,0747
20	26,2	6,1	0,0753
24	27,9	4,5	0,0754
29	29,4	3,1	0,0752
	Endwert: 32,6		Mittel: 0,0752

Versuch 3. Katalysator: Methylalkohol 10%.
9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Alkohol enthalten
0,0558 g Diazomethan (30,0 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,0°, 749 mm	a — x	k
5	1,8	33,2	—
12	2,9	32,2	—
18	3,7	31,4	0,00425
23	4,3	30,8	0,00409
28	5,0	30,1	0,00420
33	5,6	29,5	0,00419
38	6,2	28,9	0,00418
43	6,8	28,3	0,00417
48	7,4	27,7	0,00417
53	7,9	27,2	0,00417
Endwert:	36,3	Mittel:	0,00418

Versuch 4. Katalysator: Aethylalkohol 10%.
9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Alkohol enthalten
0,0809 g Diazomethan (43,2 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,2°, 749 mm	a — x	k
5	0,5	36,5	—
16	1,1	35,9	—
33	1,5	35,5	—
43	2,0	35,0	0,00138
53	2,2	34,8	0,00104
63	2,5	34,5	0,000920
73	2,8	34,2	0,000920
83	3,1	33,9	0,000920
Endwert:	38,5	Mittel:	0,000950

Versuch 5. Katalysator: Methylalkohol 20%.
8,0 ccm Aceton, 2,0 ccm Alkohol enthalten
0,0638 g Diazomethan (34,0 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,3°, 749 mm	a — x	k
3	4,1	26,2	
6	6,7	23,7	
9	8,8	21,7	—
11	10,0	20,6	0,0276
13	11,1	19,6	0,0254
16	12,6	18,2	0,0250
18	13,5	17,3	0,0252
21	14,7	16,2	0,0242
24	15,7	15,3	0,0233
26	16,4	14,6	0,0233
31	17,7	13,4	0,0219
36	18,9	12,3	0,0211
41	19,8	11,4	0,0196
Endwert:	31,7	Mittel:	0,0236

Versuch 6. Katalysator: Aethylalkohol 20%.
8,0 ccm Aceton, 2,0 ccm Alkohol enthalten
0,0848 g Diazomethan (45,3 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 7,5°, 749 mm	a — x	k
3	1,9	42,7	—
8	3,0	41,7	—
11	3,5	41,2	—
13	3,8	40,9	0,00345
17	4,4	40,3	0,00345
19	4,8	39,9	0,00403
22	5,4	39,3	0,00417
25	5,8	38,9	0,00411
28	6,1	38,6	0,00379
33	6,8	37,9	0,00376
38	7,5	37,2	0,00383
Endwert:	46,4	Mittel:	0,00382

Versuch 7. Katalysator: n-Propylalkohol 20%.
8,0 ccm Aceton, 2,0 ccm Alkohol enthalten
0,0952 g Diazomethan (50,7 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,0°, 747 mm	a — x	k
6	3,3	47,1	—
11	3,7	46,7	—
16	4,3	46,1	—
21	4,7	45,7	0,00184
26	5,1	45,3	0,00184
31	5,5	44,9	0,00184
36	5,9	44,5	0,00173
41	6,4	44,0	0,00193
46	6,7	43,7	0,00176
52	7,2	43,2	0,00179
59	7,7	42,7	0,00177
68	8,4	42,0	0,00181
Endwert:	52,4	Mittel:	0,00181

Versuch 8. Katalysator: iso-Propylalkohol 20%.
8,0 ccm Aceton, 2,0 ccm Alkohol enthalten
0,0888 g Diazomethan (47,1 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,1°, 747 mm	a — x	k
4	1,7	45,9	—
10	2,2	45,4	—
16	2,4	45,2	—
22	2,6	45,0	0,000766
32	3,0	44,6	0,000862
42	3,4	44,2	0,000796
52	3,8	43,8	0,000830
62	4,2	43,4	0,000900
72	4,6	43,0	0,000902
Endwert:	49,6	Mittel:	0,000843

Versuche zur Tabelle II. (S. 5).

Versuch 1. Katalysator: Leitfähigkeitswasser 10%.
9,0 Aceton, 1,0 ccm Wasser enthalten
0,0675 g Diazomethan (35,9 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,2°, 749 mm	a — x	k
2	8,6	27,6	—
5	14,5	21,9	—
7	17,5	19,0	—
9	20,1	16,5	0,0703
12	23,3	13,4	0,0700
15	25,8	11,0	0,0681
17	27,3	9,6	0,0680
21	29,8	7,2	0,0692
24	31,3	5,8	0,0697
26	32,0	5,1	0,0692
29	33,0	4,2	0,0686
	Endwert: 37,3	Mittel:	0,0691

Versuch 2. Katalysator: destilliertes Wasser 10%.
9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Wasser enthalten
0,0915 g Diazomethan (48,8 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 10,6°, 747 mm	a — x	k
2	10,9	33,1	—
5	18,0	26,4	—
13	30,5	14,6	0,0740
20	36,7	8,7	0,0741
25	39,4	6,1	0,0733
	Endwert: 45,8	Mittel:	0,0738

Versuch 3. Katalysator: gewöhnliches Leitungswasser 10%.
9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Wasser enthalten
0,0848 g Diazomethan (45,3 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 7,6°, 749 mm	a — x	k
1	8,8	32,9	—
2	11,6	30,2	—
3	14,1	27,8	
4	16,6	25,4	—
6	20,7	21,5	0,0828
7	22,6	19,7	0,0843
9	25,8	16,6	0,0851
10	27,4	15,1	0,0866
11	28,8	13,8	0,0871
13	31,4	11,3	0,0898
14	32,4	10,4	0,0893
15	33,5	9,4	0,0890
17	35,4	7,6	0,0926
	Endwert: 43,3	Mittel:	0,0874

Versuch 4. Katalysator: n/10 Natronlauge 10%.

9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Lauge enthalten
0,0732 g Diazomethan (39,0 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 11,0°, 740 mm	a — x	k
2	8,7	27,4	—
4	13,0	23,4	—
7	17,9	18,8	0,0731
10	21,8	15,1	0,0730
15	26,9	10,3	0,0746
20	30,5	6,9	0,0764
27	33,7	3,9	0,0780
	Endwert: 37,9	Mittel:	0,0750

Versuch 5. Katalysator: n/1 Natronlauge 10%.

9,0 ccm Aceton, 1,0 ccm Lauge enthalten
0,0615 g Diazomethan (32,78 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 10,8°, 740 mm	a — x	k
2	4,6	24,0	—
5	7,9	20,9	—
7	10,1	18,8	0,0530
11	13,5	15,6	0,0488
16	17,0	12,3	0,0483
22	19,8	9,7	0,0452
27	21,8	7,8	0,0449
32	23,3	6,4	0,0438
39	24,9	4,9	0,0427
	Endwert: 30,0	Mittel:	0,0467

3. Quantitative Untersuchungen über die Umsetzung verschiedener Ketone mit Diazomethan in Gegenwart von Aethyl-alkohol.

Für diese Versuchsreihe wurde dieselbe Apparatur wie bei den vorhergehenden Versuchen benutzt.

In diesem Falle wurde das Keton und das Diazomethan in äquimolekularen Mengen angewendet, so daß die Reaktion nicht monomolekular, sondern bimolekular verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante wurde demgemäß nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechnet:

$$k' = \frac{1}{a \cdot t}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right)$$

worin a wiederum die Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs bedeutet, und x die während der Zeit t entwickelte Stickstoffmenge.

Die Versuchsmethodik bei dieser Reihe war folgende:

In das Reaktionsgefäß wurden 15 ccm äthylalkoholische Diazomethanlösung hineinpipettiert. Durch Titration mit ätherischer Benzoesäure wurde der Gehalt der obigen 15 ccm Lösung an Diazomethan festgestellt, und daraus die äquivalente Menge Keton berechnet. Das jeweilige Keton kam bei diesen Versuchen ins Röhrchen B (Fig. 1). Sonst wurde genau so, wie bei den früheren Versuchen verfahren.

Der benutzte Aethylalkohol war sorgfältig über Kalk, Calcium und Sulfanilsäure gekocht und absolut trocken.

Aceton wurde über Kaliumpermanganat gekocht, mit Kaliumcarbonat getrocknet und mehreremale mit Hilfe einer Widmer-Kolonne destilliert. Siedepunkt des reinen Produktes 56,5° unter normalem Druck.

Das Methyl-äthylketon wurde über seine Bisulfitverbindung, das Diäthylketon über das Semicarbazon gereinigt, und beide sorgfältig mit Hilfe einer Widmer-Kolonne unter gewöhnlichem Druck destilliert. Siedepunkt des reinen Methyl-äthylketons 78,5°, Siedepunkt des reinen Diäthylketons 101,0°—101,5° unter normalem Druck.

Das Methyl-n-propyl-keton wurde nach Senderens[40]) durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Eisessig und Propionsäure über Manganoxydul als Katalysator bei 400° dargestellt. Über die Bisulfitverbindung gereinigt, siedete das reine Methyl-n-propylketon bei 101,0°—102,0° unter normalem Druck.

Beim Acetophenon gelang die Reinigung durch mehrmaliges Ausfrieren. Das reine Präparat wies dann den Erstarrungspunkt 19° und den Siedepunkt 94,0° unter 20 mm Druck auf.

Phenylaceton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Nach mehrmaligem Destillieren im Vacuum, wobei nur die Mittelfraktionen verwertet wurden, hatte das reine Phenylaceton den Siedepunkt 82°—85° unter 10 mm Druck.

Durch Erhitzen eines Gemisches aus Adipinsäure und Bariumoxyd [41]) wurde Cyclopentanon dargestellt. Nach mehrmaligem Destillieren unter gewöhnlichem Druck, siedete das reine Cyclopentanon bei 129,0°—129,5° unter 760 mm Druck.

Durch Oxydation von Cyclohexanol mit überschüssiger Beckmann'scher Lösung nach Baeyer[42]) wurde Cyclohexanon erhalten, das über die Bisulfitverbindung gereinigt, unter gewöhnlichem Druck bei 155° siedete. Für einen weiteren Versuch wurde das Cyclohexanon noch besonders über das Semicarbazon gereinigt.

[40]) Senderens, Bull. Soc. Chim. [4] 5, 905 C. 1910, 335.
[41]) D.R.P. 256622, vergl. Sabatier und Mailhe, C. r. 156, 1730 (1913).
[42]) Baeyer, A. 278, 100 (1894).

Cycloheptanon und Cyclooctanon wurden bei der Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopentanon bez. Cyclohexanon isoliert und über die Semicarbazone gereinigt. Die Siedepunkte dieser Ketone werden im präparativen Teil angegeben.

Versuche zur Tabelle III. (S. 6).

Versuch 1. 0,094 g Aceton und 0,068 g Diazomethan (36,3 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 9,3°, 754 mm	a — x	k' × 1000
6	2,0	34,8	—
11	3,7	33,2	—
16	5,2	31,8	—
21	6,6	30,5	0,264
29	8,3	28,9	0,242
36	9,8	27,5	0,244
46	11,8	25,6	0,254
54	13,2	24,3	0,256
70	15,6	22,0	0,260
80	16,9	20,8	0,275
89	18,0	19,8	0,261
105	19,6	18,3	0,262
115	20,5	17,4	0,263
126	21,5	16,4	0,268
	Endwert: 38,4	Mittel:	0,259

Versuch 2. 0,0716 g Methyl-äthylketon und 0,0416 g Diazomethan (22,2 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,9°, 751 mm	a — x	k' × 1000
16	0,7	24,2	
28	1,4	23,5	—
40	2,1	22,8	0,107
50	2,6	22,3	0,105
62	3,1	21,8	0,098
72	3,6	21,3	0,099
86	4,3	20,6	0,103
95	4,7	20,2	0,103
101	5,0	19,9	0,103
114	5,5	19,4	0,105
124	5,9	19,0	0,100
135	6,3	18,6	0,104
146	6,8	18,1	0,104
155	7,1	17,8	0,107
	Endwert: 25,7	Mittel:	0,104

Versuch 3. 0,2007 g Methyl-n-propylketon und 0,1017 g Diazomethan (54,3 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,5°, 731 mm	a — x	k' × 1000
5	1,2	58,5	—
10	1,9	57,8	—
15	2,6	57,1	—
21	3,5	56,2	—
31	4,8	55,0	0,0374
37	5,6	54,2	0,0411
43	6,2	53,6	0,0409
51	7,2	52,7	0,0406
57	7,8	52,1	0,0396
70	9,2	50,8	0,0366
77	10,0	50,0	0,0390
82	10,4	49,6	0,0388
100	12,2	47,9	0,0389
111	13,2	47,0	0,0376
	Endwert: 63,7	Mittel:	0,0391

Versuch 4. 0,1660 g Methyl-iso-propylketon und 0,081 g Diazomethan (43,3 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,6°, 732 mm	a — x	k' × 1000
7	0,7	46,5	—
14	1,1	46,1	—
20	1,4	45,8	—
30	2,0	45,2	0,0327
58	3,4	43,9	0,0241
88	4,8	42,6	0,0241
97	5,2	42,2	0,0244
117	6,0	41,4	0,0241
129	6,6	40,8	0,0242
140	7,0	40,4	0,0244
152	7,4	40,0	0,0239
167	8,0	39,4	0,0245
177	8,4	39,0	0,0243
187	8,6	38,8	0,0237
	Endwert: 50,2	Mittel:	0,0249

Versuch 5. 0,1065 g Diäthylketon und 0,0527 g Diazomethan (28,2 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,6°, 747 mm	a — x	k' × 1000
12	0,4	29,0	—
28	0,7	28,7	—
49	1,2	28,2	0,0298
63	1,4	28,0	0,0249
77	1,8	27,6	0,0292
90	2,0	27,4	0,0269
100	2,2	27,2	0,0266
109	2,4	27,0	0,0271
119	2,6	26,8	0,0272
	Endwert: 30,8	Mittel:	0,0274

Versuch 6. 0,2980 g Acetophenon und 0,1040 g Diazomethan (55,5 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,3°, 735,5 mm	a — x	k' × 1000
5	1,0	60,4	—
11	1,7	59,7	—
17	2,4	59,0	—
22	3,1	58,3	—
27	3,8	57,6	0,0377
35	4,8	56,7	0,0356
40	5,5	56,0	0,0390
46	6,2	55,3	0,0393
52	7,0	54,5	0,0423
60	8,0	53,6	0,0397
66	8,8	52,8	0,0468
70	9,4	52,2	0,0410
77	10,6	51,1	0,0428
84	11,8	50,0	0,0449
	Endwert: 64,8	Mittel:	0,0409

Versuch 7. 0,3350 g Phenylaceton und 0,1050 g Diazomethan (56,20 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,5°, 733 mm	a — x	k' × 1000
3	2,4	58,2	—
9	4,9	55,9	—
22	8,6	52,4	—
30	11,0	50,2	0,105
35	12,1	49,2	0,0955
39	13,2	48,2	0,0987
45	14,6	46,9	0,0979
49	15,5	46,0	0,0989
56	17,0	44,6	0,0998
60	17,6	44,0	0,0960
64	18,4	43,2	0,0963
69	19,4	42,3	0,0967
	Endwert: 64,7	Mittel:	0,0983

Versuche zur Tabelle IV. (S. 7).

Versuch 1. 0,2040 g Cyclopentanon und 0,1020 g Diazomethan (54,5 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,5°, 735,5 mm	a − x	k' × 1000
5	1,8	53,4	—
13	5,4	50,0	—
23	9,8	45,9	0,171
32	13,4	42,5	0,186
40	16,2	39,9	0,190
46	18,2	38,8	0,192
54	20,6	35,8	0,194
62	22,7	33,8	0,197
67	24,0	32,6	0,199
72	25,2	31,5	0,200
78	26,9	29,9	0,209
	Endwert: 58,6		Mittel: 0,193

Versuch 1a. 0,1980 g Cyclopentanon und 0,0990 g Diazomethan (52,9 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,8°, 734,5 mm	a − x	k' × 1000
7	2,6	48,7	—
17	6,8	44,7	—
28	11,2	40,6	0,19
35	13,8	38,2	0,22
42	16,2	36,0	0,22
48	18,0	34,3	0,23
54	19,7	32,7	0,23
59	20,9	31,6	0,20
66	22,7	29,9	0,23
74	24,6	28,1	0,23
81	25,9	26,9	0,24
	Endwert: 54,6		Mittel: 0,22

Versuch 2. 0,1755 g Cyclohexanon und 0,0750 g Diazomethan (40,1 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 7,8°, 749 mm	a − x	k' × 1000
4	5,0	37,9	—
9	10,7	32,4	
14	14,6	28,7	
19	17,3	26,2	0,662
22	18,4	25,2	0,610
27	20,2	23,5	0,647
34	21,9	21,9	0,540
38	22,7	21,1	0,524
42	23,4	20,4	0,528
46	24,1	19,7	0,497
52	24,9	18,9	0,477

Versuch 2a. 0,1840 g Cyclohexanon und 0,0785 g Diazomethan (41,8 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 8,8°, 735 mm	a — x	k' × 1000
4	7,2	37,2	—
10	14,9	30,0	—
20	20,7	24,6	—
25	22,3	23,1	0,53
30	23,6	21,9	0,49
35	24,8	20,8	0,49
46	26,5	19,2	0,44
55	27,5	18,3	0,40
64	28,4	17,4	0,38
72	29,1	16,7	0,37
83	29,9	15,9	0,35
92	30,5	15,3	0,34
100	31,0	14,8	0,34
	Endwert: 46,9		Mittel:

Versuch 3. 0,1975 g Cycloheptanon und 0,0760 g Diazomethan (42,6 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 7,6°, 749 mm	a — x	k' × 1000
4	1,9	43,0	—
12	2,9	42,1	—
20	3,3	41,7	—
30	3,7	41,3	0,021
35	3,9	41,1	0,024
45	4,3	40,7	0,022
50	4,6	40,4	0,025
55	4,9	40,1	0,028
60	5,1	39,9	0,027
65	5,3	39,7	0,027
70	5,5	39,5	0,027
	Endwert: 46,7		Mittel: 0,025

Versuch 4. 0,3330 g Cyclooctanon und 0,1110 g Diazomethan (43,4 ccm Stickstoff)

Zeit/min.	ccm Stickstoff 7,5°, 749 mm	a — x	k' × 1000
7	0,4	46,0	—
19	0,6	45,8	—
29	0,8	45,6	0,0109
39	1,0	45,4	0,0109
48	1,4	45,0	0,0150
58	1,6	44,8	0,0126
68	1,8	44,6	0,0136
80	2,0	44,4	0,0114
90	2,4	44,0	0,0134
100	2,6	43,8	0,0121
	Endwert: 48,4		Mittel: 0,0125

Präparative Versuche.

A. Einwirkung von Diazomethan auf acyclische, aliphatische Ketone.

Das Diazomethan wurde, wie bei allen anderen Versuchen auch, aus Nitroso-methylurethan durch Zugabe einer 6%igen Natriumglykolatlösung entwickelt[43]) (10 ccm auf 5 ccm Urethan). Zur Vermeidung von Explosionen wurde während der Entwicklung ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Das Reaktionsgemisch befand sich in einer mit Eis gekühlten Waschflasche, an die sich zur Kondensation leicht flüchtiger Produkte ein mit Aether-Kohlensäure gekühltes Gefäß anschloß. Außerdem war eine Einrichtung getroffen, um die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung jeweilig messen zu können.

Bei den Angaben über die eingeleiteten Diazomethan-mengen wurde angenommen, daß aus 5 ccm Nitroso-methylurethan und 10 ccm Natriumglykolatlösung 1 g Diazomethan entsteht. Die wirklich zur Reaktion gelangten Diazomethan-mengen dürften nicht unwesentlich niedriger sein, da durch den entwickelten und hindurchgeleiteten Stickstoff stets unangegriffenes Diazomethan mitgerissen wird.

1. Einwirkung von Diazomethan auf Methyl-äthylketon in Gegenwart von Wasser.

In eine Mischung von 20 g Methyl-äthylketon und 3 ccm Wasser wurden 19 g Diazomethan eingeleitet. (Berechnet 11,6 g) Das Keton reagierte ziemlich lebhaft mit Diazomethan; 1 g Diazomethan brauchte 6 Stunden zur Entfärbung. Nach dem Einleiten einiger Gramme Diazomethan trennt sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten. Nach dem 19ten g Diazomethan war die Reaktion fast zum Stillstand gekommen.

Zur Umwandlung des asym. Methyl-äthyl-äthylenoxyds in das asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ccm Wasser und 20 Tropfen 10%iger Schwefelsäure einen Tag geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser wurde das

[43]) H. Meerwein und W. Burneleit, B. 61, 1840 (1928).

Wasser unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der dickflüssige, farblose und geruchlose Rückstand destillierte unter 12,5 mm bei 96°; erhalten 11 g = 38% der Theorie, bezogen auf Methyl-äthylketon, und erwies sich durch die Analyse als das asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot CH_2(OH)$.

0,1231 g Substanz: 0,2580 g CO_2. 0,1265 g H_2O

$C_5H_{12}O_2$	Ber.	C 57,7	H 11,5
	Gef.	C 57,2	H 11,5

Für das asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol wird in der Literatur der Siedepunkt zu 190° unter gewöhnlichem Druck angegeben [44]).

Aus dem abdestillierten Wasser wurden durch Sättigen mit Kaliumcarbonat die entstandenen Ketone abgeschieden und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Rückstand 12,3 g.

Zur Trennung der zu erwartenden Ketone: Diäthylketon und Methyl-n-propylketon, wurde der Rückstand 3 Stunden mit 50 ccm Bisulfitlösung geschüttelt. Hierbei geht das Methyl-n-propylketon in Form der leicht löslichen Bisulfitverbindung in Lösung, während das Diäthylketon keine Bisulfitverbindung liefert [45]).

Die Bisulfitlösung wurde darauf mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nacheinander mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Es blieben 3,2 g einer farblosen, acetonartig riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 103°—105° unter 760 mm zurück. Für das Diäthylketon wird in der Literatur der Siedepunkt zu 101°—101,5° unter normalem Druck angegeben [46]). Zur Identifizierung wurde ein Teil des Ketons in das Semicarbazon umgewandelt, das aus Ligroin in feinen, zu Büscheln angeordneten Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt 135°—136° zeigte. Für das Semicarbazon des Diäthylketons gibt die Literatur den Schmelzpunkt 139° an (aus Benzol: farblose, feine Nadeln) [47]). Die am gleichen Thermometer ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen ergaben für das Diäthylketon-semicarbazon 137°—138°, als Mischschmelzpunkt 134° —136°.

0,1132 g Substanz: 28,7 ccm N_2 (16°, 759 mm)

$C_6H_{13}ON_3$	Ber.	N 29,4
	Gef.	N 29,7

Die Bisulfitverbindung wurde mit Natriumcarbonat zersetzt und das freiwerdende Keton (Methyl-n-propylketon) mit Wasserdampf

---

[44]) L. Henry, C. r. 144, 1404—06; C. 1907 II 787.

[45]) F. Grimm, A. 157, 253 (1871); J. Schramm, B. 16, 1583 (1883).

[46]) J. W. Brühl, J. pr. Ch. [2] 50, 128.

[47]) W. Dilthey, B. 34, 2122 (1901).

abgeblasen. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Keton in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Der Rückstand 3,7 g siedete bei 102°—104° unter 760 mm. In der Literatur wird der Siedepunkt des Methyl-n-propylketons zu 99°—101° angegeben [48]). Ein Teil des Rückstandes wird ins Semicarbazon verwandelt, das aus Ligroin in feinen, zu Büscheln angeordneten Nadeln kristallisiert, und äußerlich von dem Semicarbazon des Diäthylketons nicht zu unterscheiden ist. Der Schmelzpunkt wurde bei 98°—100° gefunden. Für das Methyl-n-propylketon-semicarbazon wird ein Schmelzpunkt bei 100° angegeben [49]). Zur gleichen Zeit ausgeführte Schmelzpunktbestimmungen ergaben für das Semicarbazon vom Methyl-n-propylketon 100°—101°, als Mischschmelzpunkt 99°—100°.

0,1085 g Substanz: 27,3 ccm N_2 (16°, 759 mm)
$C_6H_{13}ON_2$ Ber. N 29,4
Gef. N 29,52

Aus 20 g Methyl-äthylketon wurden also erhalten:
11 g asym. Methyl-äthyl-äthylenglykol
3,2 g Diäthylketon
3,7 g Methyl-n-propylketon.

2. Einwirkung von Diazomethan auf Di-äthylketon in Gegenwart von Wasser.

In 20 g Diäthylketon und 3 ccm Wasser wurden 16 g Diazomethan eingeleitet (berechnet 10,0 g). Das Diäthylketon mischt sich von vornherein nicht mit dem Wasser. Infolgedessen verläuft die Reaktion mit Diazomethan nur langsam; 1 g Diazomethan wurde innerhalb eines Tages verbraucht.

Das Reaktionsprodukt wurde, um das entstandene asym. Diäthyl-äthylenoxyd in das entsprechende Glykol umzuwandeln, mit 100 ccm Wasser und 5 Tropfen 10%iger Schwefelsäure 2 Tage geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser wurde das Wasser abdestilliert, und der dickflüssige, farblose und geruchlose Rückstand im Vacuum destilliert. Er zeigte unter 13 mm Druck den Siedepunkt 103° und erstarrte bald in der Vorlage mit dem Schmelzpunkt 41°; es erwies sich durch die Analyse als asym. Diäthyl-äthylenglykol $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, erhalten 6,7 g. Für das asym. Diäthyl-äthylenglykol wird in der Literatur der Siedepunkt 200°—202° unter 756 mm, und der Schmelzpunkt 46° angegeben [50]).

[48]) H. Hofer, B. **33**, 655 (1900).
[49]) M. Scholtz, B. **29**, 611 (1896).
[50]) Louis Henry, C. r. **144**, 1404—06 C. 1907 787.

0,0998 g Substanz: 0,2250 g CO_2, 0,1068 g H_2O

$C_6H_{14}O_2$	Ber. C 61,0	H 11,9
	Gef. C 61,5	H 12,0

Aus dem abdestillierten Wasser wurde mit Kaliumcarbonat das entstandene Keton abgeschieden und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Rückstand 13,2 g. Derselbe gab nach mehrmaliger Destillation mit Hilfe einer Widmer-Kolonne folgende Fraktionen:

Fraktion 1. Siedep. 103°—106° 1 g unverändertes Diäthylketon,
Fraktion 2. Siedep. 107°—115° 2,9 g asym. Diäthyl-äthylenoxyd,
Fraktion 3. Siedep. 122°—124° 5,2 g Aethyl-n-propylketon,
Rückstand 2 g.

Der Rückstand erwies sich durch seinen Siedepunkt von 192°—197° unter 760 mm und durch eine Analyse als das oben genannte asym. Diäthyl-äthylenglykol.

Fraktion 2 ist seinem Siedepunkt und seinem angenehmen, leicht an Minze erinnerenden Geruch entsprechend asym. Diäthyl-äthylenoxyd $(C_2H_5)_2 \cdot C\!<\!\!\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2\end{matrix}$. Der Siedepunkt wird in der Literatur zu 107° unter normalem Druck angegeben [51]).

Es zeigt sich also, daß in diesem Fall die Umwandlung des Aethylenoxyds in das entsprechende Glykol durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nicht ganz vollständig war. Trotzdem ist es nicht zweckmäßig, um eine vollständige Hydratation zu erzwingen, eine stärkere Säure anzuwenden, da unter diesen Umständen das Aethylenoxyd teilweise in Däthylendioxyd umgewandelt wird, das sich nicht immer leicht von den Ketonen trennen läßt. Dieselbe Schwierigkeit kehrt auch bei den nachfolgenden Versuchen wieder.

Fraktion 3 stellt das entstandene angenehm, ketonartig riechende Aethyl-n-propylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ dar, dessen Siedepunkt in der Literatur zu 122°—124° unter normalem Druck angegeben wird [52]). Ein Teil der Fraktion 3 wurde ins Semicarbazon verwandelt. Aus heißem Ligroin kristallisierte es in kräftigen, zu Rosetten angeordneten Nadeln, deren Schmelzpunkt, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 110° bez. 115° lag. In der Literatur werden Schmelzpunkte von 110° [53]) und 118° [54]) angegeben.

0,0971 g Substanz: 0,1895 g CO_2, 0,0845 g H_2O

$C_7H_{15}ON_3$	Ber. C 53,5	H 9,55
	Gef. C 53,2	H 9,75

[51]) R. Dalebroux, H. Wuyts. Bull. Soc. Chim. de Belgique **20**, 156—58. C. 1906 II, 1179.
[52]) Popoff, A. **161**, 289 (1872).
[53]) E. E. Blaise, C. r. **133**, 1217—18 C. 1902 I, 299.
[54]) H. Masson, C. r. **132**, 483—485 C. 1901 I, 726.

Aus 20 g Diäthylketon wurden also erhalten:

8,7 g as. Däthyl-äthylenglykol
5,2 g Aethyl-n-propylketon.
2,9 g as. Diäthyl-äthylenoxyd.

3. Einwirkung von Diazomethan auf Methyl-n-propylketon in Gegenwart von Wasser.

In 20 g Methyl-n-propylketon vom Siedepunkt 101°—102° und 2 ccm Wasser wurden 20 g Diazomethan eingeleitet. (Berechnet 10,1 g). Methyl-n-propylketon löst nur sehr wenig Wasser, so daß die Reaktion mit Diazomethan nur langsam verläuft, und 1 g Diazomethan ungefähr 1—2 Tage zur Entfärbung gebraucht.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt, um das asym. Methyl-n-propyl-äthylenoxyd in das entsprechende Glykol überzuführen, mit 50 ccm Wasser und 10 Tropfen 10%iger Schwefelsäure 3 Tage geschüttelt. Darauf wurde mit Barytwasser neutralisiert und das Wasser abdestilliert. Der dickflüssige, farblose und geruchlose Rückstand siedete im Vacuum unter 15 mm Druck bei 106°-109°, erhalten 10 g. Die Analysen stimmten auf das asym. Methyl-n-propyl-äthylenglykol $(CH_3)\,(C_3H_7)\,C(OH)\cdot CH_2\,(OH)$, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

0,1558 g Substanz: 0,1682 g H_2O, 0,3502 g CO_2

$C_6H_{14}O_2$	Ber. C 61,0	H 11,85
	Gef. C 61,4	H 12,1

Aus dem abdestillierten Wasser wurden mit Kaliumcarbonat die entstandenen Ketone abgeschieden, in Aether aufgenommen, und in üblicher Weise isoliert. Rückstand 12,4 g. Da sich bei der vorgenommenen Destillation zeigte, daß noch ein erheblicher Teil des asym. Methyl-n-propyl-äthylenoxyds unverändert geblieben war, wurde der gesamte Rückstand nochmals 3 Tage mit 50 ccm Wasser und 20 Tropfen 10%iger Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser und dem Abdestillieren des Wassers, konnten noch weitere 6 g des asym. Methyl-n-propyl-äthylenglykols vom Siedepunkt 105°—109° unter 14 mm erhalten werden.

Mit Kaliumcarbonat wurden aus dem abdestillierten Wasser die entstandenen Ketone abgeschieden und in bekannter Weise isoliert. Erhalten 5,6 g. Ketongemisch. Zur Trennung der Ketone — Methyl-n-butylketon $CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_2\cdot CH_3$ gibt mit Bisulfit leicht eine Additionsverbindung[55]), während das Aethyl-n-propylketon $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ nicht, oder nur sehr schwer mit Bisul-

[55]) A. Michael, R. N. Hartmann, B. **39**, 2151 (1906).

fit reagiert[56]) — wurde der Rückstand mit 25 ccm Bisulfitlauge 1 Tag geschüttelt.

Das nicht an Bisulfit gegangene Keton wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterblieben 2,7 g vom Siedepunkt 123—126° unter normalem Druck. Für das Aethyl-n-propylketon wird in der Literatur der Siedepunkt zu 122—124° unter normalem Druck angegeben[57]). Ein Teil wurde zur Identifizierung in das Semicarbazon übergeführt, das aus Benzin (90—100°) in stark ausgeprägten, zu Rosetten angeordneten Nadeln kristallisierte, und den Schmelzpunkt 109° zeigte. Für das Semicarbazon des Aethyl-n-propylketons werden in der Literatur die Schmelzpunkte 110° und 118° angegeben[57]).

0,0818 g Substanz:	0,1616 g CO_2,	0,0710 g H_2O.
$C_7H_{13}ON_3$	Ber. C 53,5	H 9,55
	Gef. C 53,8	H 9,75

Die Bisulfitverbindung wird mit Natriumcarbonat zersetzt und das freiwerdende Methyl-n-butylketon $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Keton mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand 1,1 g wurde ins Semicarbazon umgewandelt, das sich nach mehrmaliger Kristallisation aus Petroläther und Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 122—124° abschied. Der Schmelzpunkt vom Methyl-n-butylketon-semicarbazon wird in der Literatur zu 125° bez. 125—126° angegeben[58]).

0,1173 g Substanz:	0,0986 g H_2O,	0,2290 g CO_2
$C_7H_{15}ON_3$	Ber. C 53,5	H 9,5
	Gef. C 53,23	H 9,45

Aus 20 g Methyl-n-propylketon wurden also erhalten:

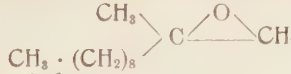
16 g asym. Methyl-n-propyl-äthylenglykol
2,7 g Aethyl-n-propylketon
1,1 g Methyl-n-butylketon.

4. Einwirkung von Diazomethan auf Methyl-nonylketon in äthylalkoholischer Lösung.

Das Methyl-n-nonylketon löst so wenig Wasser, daß eine äthylalkoholische Lösung des Ketons zur Reaktion verwendet wurde.

[56]) Popoff, A. **161**, 289 (1872).
[57]) Literatur siehe Versuch: Diäthylketon und Diazomethan.
[58]) L. Wolff, A. **394**, 93 (1912); L. Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1153—59; C. 1904 II 1707.

In eine Lösung von 15 g frisch destilliertem Methyl-nonylketon vom Siedepunkt 109° unter 13 mm Druck und dem Erstarrungspunkt 13°[59]) in 60 ccm absolutem Alkohol wurden 8 g Diazo-methan eingeleitet, (berechnet 5 g). Die Reaktion verläuft außerordentlich langsam, 1 g Diazomethan braucht etwa 2 Tage zur Entfärbung.

Nach beendeter Reaktion wurde der Aethylalkohol mit Hilfe einer Widmer-Kolonne abdestilliert, und der Rückstand im Vacuum destilliert. Unter 9—10,5 mm Druck ging das gesamte Reaktionsprodukt bei 112—126° über. Das apfelsinenartig, ähnlich dem Methyl-nonyl-keton riechende Oel (16,7 g) reagiert nicht mit Semicarbazid und erweist sich durch die Analyse als asym. Methyl-nonyl-äthylenoxyd,  das in der Literatur noch nicht angeführt wird.

0,1453 g Substanz: 0,4178 g CO_2, 0,1692 g H_2O.
0,1218 g Substanz: 0,3522 g CO_2, 0,1435 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O$	Ber. C 78,3	H 13,0
	Gef. C 78,7; 78,8	H 13,0; 13,2

Zur weiteren Identifizierung wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit 100 ccm Wasser und 10 Tropfen 10% iger Schwefelsäure 1 Tag geschüttelt, um das obengenannte Aethylenoxyd zum entsprechenden Glykol zu hydratisieren. Da jedoch keine Veränderung, weder im Volumen noch in der Konsistenz zu beobachten war, wurde weitere 3 Tage mit etwa 5% iger Schwefelsäure geschüttelt. Darauf wurde mit Baryt-wasser neutralisiert und das Wasser abdestilliert. Der farblose Rückstand von Glykolkonsistenz wurde im Hochvacuum destilliert und ging unter 1 mm Druck bei 180—200° über. Erhalten 13,2 g.

Die ausgeführte Analyse führte zu der gleichen Zusammensetzung wie beim Ausgangsprodukt.

0,1301 g Substanz: 0,1538 g H_2O, 0,3728 g CO_2

$C_{24}H_{48}O_2$	Ber. C 78,2	H 13,1
(Diäthylendioxyd)	Gef. C 78,3	H 13,2

Man muß danach annehmen, daß sich das asym. Methyl-nonyl-äthylen-oxyd unter der Einwirkung der Schwefelsäure zum Diäthylendioxyd dimerisiert hat. Eine Prüfung auf Hydroxyl nach der Methode von Zerewitinoff hatte ein negatives Resultat, das mit der angenommenen Formulierung übereinstimmt und jedenfalls zeigt, daß bei der Hydratation des Aethylenoxydes kein Glykol entstanden ist.

[59]) H. Thomas, B. Dtsch. Pharm. Ges. 11, 3—19; C. 1901 I. 524.

B. Einwirkung von Diazomethan auf cyclische Ketone.

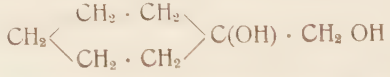
1. Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopentanon in Gegenwart von Wasser.

In ein Gemisch von 20 g Cyclopentanon und 3 ccm Wasser wurden 34 g Diazomethan eingeleitet. Im Gegensatz zu den höheren aliphatischen Ketonen, reagiert das Cyclopentanon sehr rasch mit Diazomethan, so daß 1 g Diazomethan nur etwa 4 Stunden zur Entfärbung gebraucht. Nach dem Einleiten von einigen Grammen Diazomethan trennt sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten, die Geschwindigkeit der Reaktion läßt beträchtlich nach, so daß jetzt 1—2 Tage zur Entfärbung des jeweils eingeleiteten Gramms Diazomethan erforderlich sind.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt, zur Hydratation der entstandenen Aethylenoxyde zu den entsprechenden Glykolen, mit 100 ccm 0,5% iger Schwefelsäure 4 Tage geschüttelt. Am Ende des 2. Tages wurde das aufschwimmende Oel von der schwefelsauren Schicht getrennt, und nochmals weitere 2 Tage mit 100 ccm 0,5% iger Schwefelsäure geschüttelt.

Die vereinigten schwefelsauren Lösungen mit der aufschwimmenden Oelschicht wurden mit Barytwasser neutralisiert, und das Wasser darauf unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der dickflüssige, farblose und geruchlose Rückstand erstarrte in der Kälte und siedete, aus einem Säbelkolben destilliert, unter 10 mm Druck bei 118—126°. Erhalten 8 g.

Um in diesem Glykolgemisch das Tetramethylen-äthylenglykol neben dem Pentamethylen-äthylenglykol nachzuweisen, wurde es in der Kälte mehreremale mit Aether digeriert. Es gelang auf diese Weise, zunächst das Pentamethylen-äthylenglykol



das in Aether verhältnismäßig schwer löslich ist, rein zu erhalten. Aus viel Petroläther kristallisierte es in Blättchen von Rhomboederform mit dem Schmelzpunkt 73—75°. In der Literatur ist ein Schmelzpunkt von 76—77° für das Glykol angegeben [60]).

0,1122 g Substanz: 0,1093 g H_2O, 0,2648 g CO_2

$C_7H_{14}O_2$	Ber. C 64,4	H 10,8
	Gef. C 64,3	H 10,9

[60]) O. Wallach, A. 347, 331 (1906).

Das in Aether leicht lösliche Tetramethylen-äthylenglykol $CH_2 \cdot CH_2$ | $CH_2 \cdot CH_2$ > $C(OH) \cdot CH_2OH$ wurde nach dem Abdestillieren des Aethers aus viel Petroläther kristallisiert; es bildet ebenfalls Blättchen von Rhomboederform mit dem Schmelzpunkt 42—43°. Für das Tetramethylen-äthylenglykol gibt die Literatur den Schmelzpunkt 39—41° an[61]).

0,0826 g Substanz: 0,1875 g CO_2, 0,0784 g H_2O.

$C_6H_{12}O_2$	Ber. C 62,1	H 10,3
	Gef. C 61,9	H 10,6

Aus dem von den Glykolen abdestillierten Wasser wurden mit Kaliumcarbonat die entstandenen höheren ringhomologen Ketone abgeschieden und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Der Rückstand 16,6 g siedete unter gewöhnlichem Druck bei 193—206°. Es hinterblieb noch eine braungefärbte, glykolähnliche Flüssigkeit, etwa 0,8 g, die nicht weiter untersucht wurde.

Zur Trennung der Ketone Cycloheptanon und Cyclooctanon, wurde der Rückstand mit 100 ccm Bisulfitlauge und 30 ccm Aether 4 Tage geschüttelt. Hierbei gibt das Cycloheptanon mit Bisulfit eine Additionsverbindung[62]), während das Cyclooctanon nicht mit Bisulfit reagiert[63]). Die Bisulfitverbindung des Cycloheptanons scheidet sich zum Teil in fester Form ab. Der Niederschlag und die Bisulfitlösung wurden von der ätherischen Schicht abgetrennt, mit Natriumcarbonat zersetzt und das freiwerdende Keton (Cycloheptanon) mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Cycloheptanon in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Der Rückstand 1,7 g siedete unter normalem Druck bei 175—178°. Für das Cyloheptanon ist ein Siedepunkt von 178,5° unter 742 mm angegeben[64]). Das Destillat, ein pfefferminzartig riechendes Oel, erstarrte in einer Kältemischung nicht, wohl aber in Aether-Kohlensäure.

0,0715 g Substanz: 0,0710 g H_2O, 0,1966 g CO_2

$C_7H_{12}O$	Ber. C 75,0	H 10,7
	Gef. C 75,0	H 11,1

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des Ketons in das Semicarbazon übergeführt, das sich rasch bildet. Aus heißem Methylalkohol kristallisierte es in langen Tafeln vom Schmelzpunkt 163°.

[61]) O. Wallach, A. **347**, 326 (1906).
[62]) Wislecenus, J. pr. [2] **49**, 414.
[63]) E. Mosettig, Am. Soc. **52** II, 3456 (1930). Rucicka und Brugger, Helv. Chim. Acta **9**, 339 (1926).
[64]) Markownikoff, B. **26**, R. 813; O. Wallach, A. **353**, 331 (1907).

Für das Semicarbazon des Cycloheptanons gibt die Literatur den Schmelzpunkt 163—164° an [65]).

0,1032 g Substanz: 0,2149 g CO_2, 0,0840 g H_2O.

$C_8H_{15}ON_3$	Ber. C 56,8	H 8,9
	Gef. C 56,8	H 9,1

Die nach dem Schütteln mit Bisulfit erhaltene ätherische Lösung, die das Cyclooctanon enthielt, wurde nacheinander mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Der Rückstand, ein etwas bittermandelartig, dem Suberon außerordentlich ähnlich riechendes Oel, 13,2 g siedete unter normalem Druck bei 195—198° und erstarrte leicht in einer Kältemischung; der Erstarrungspunkt lag bei 16—17°.

Die Literatur gibt für das Cyclooctanon einen Siedepunkt von 195—197° unter 760 mm, und einen Erstarrungspunkt von 25—26° an [66]).

0,0790 g Substanz: 0,2198 g CO_2, 0,0785 g H_2O.

$C_8H_{14}O$	Ber. C 76,2	H 11,2
	Gef. C 75,8	H 11,1

Ein Teil des Cyclooctanons wurde in das Semicarbazon verwandelt, das sich ebenfalls rasch bildete, und aus heißem Methylalkohol in langen Tafeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 170—171° kristallisierte.

Für das Semicarbazon des Cyclooctanons wird in der Literatur der Schmelzpunkt 163—164° angegeben [67]).

0,0813 g Substanz: 0,0683 g H_2O, 0,1760 g CO_2.

$C_9H_{17}ON_3$	Ber. C 59,0	H 9,3
	Gef. C 59,1	H 9,4

Aus 20 g Cyclopentanon und 34 g Diazomethan wurden also erhalten:

8,0 g Tetramethylen-äthylenglykol — Pentamethylen-äthylenglykol
1,7 g Cycloheptanon
13,2 g Cyclooctanon.

2. Einwirkung von Diazomethan auf Cyclohexanon in äthylalkoholischer Lösung.

Da das Cyclohexanon zu wenig Wasser löst, wurde eine äthylalkoholische Lösung von Cyclohexanon mit Diazomethan zur Reak-

[65]) O. Wallach, A. **289**, 346 (1896).
[66]) O. Wallach, A. **353**, 329 (1907).
[67]) O. Wallach, **353**, 329 (1907).

tion gebracht. In 14 g Cylohexanon und 60 ccm absolutem Aethylalkohol wurden 14 g Diazomethan eingeleitet (berechnet 6,4 g). Die Reaktion verläuft ziemlich rasch, so daß 1 g Diazomethan etwa 6 Stunden zur Entfärbung gebraucht. Nach dem Einleiten der oben genannten Diazomethanmenge wurde der Alkohol mit Hilfe einer Widmer-Kolonne zunächst unter normalem Druck, zum Schluß im partiellen Vacuum abdestilliert.

Der Rückstand 18,4 g wurde darauf, um das entstandene Pentamethylen-äthylenoxyd in das entsprechende Pentamethylen-äthylenglykol überzuführen, mit 100 ccm 0,5 % iger Schwefelsäure 4 Tage geschüttelt, und auch hier nach 2 Tagen die Schwefelsäure erneuert. Das Reaktionsgemisch wurde in der beim Cyclopentanon-Versuch beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Das Pentamethylen-äthylenglykol siedete, aus einem Säbelkolben destilliert, bei 126—128° unter 13 mm und wurde sofort fest. Erhalten 3 g.

Das Glykol ist eine Substanz von ganz außerordentlichem Kristallisationsvermögen. Aus heißem Petroläther kristallisierte es in Blättchen von Rhomboederform mit dem Schmelzpunkt 75—76°.

Aus dem Wasserdestillat wurden mit Kaliumcarbonat die entstandenen Ketone, das Cyloheptanon und Cyclooctanon abgeschieden und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Der Rückstand 12,4 g, aus einem Ladenburgkolben destilliert, siedete unter normalem Druck bei 188—200°. Es blieb auch hier eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit von Glykolkonsistenz zurück, aus der noch wenig Pentamethylen-äthylenglykol kristallisierte.

Aus dem Destillat mit dem Siedepunkt 188—200°, das in der bereits beim Cyclo-pentanon-Versuch beschriebenen Weise aufgearbeitet wurde, wurden zunächst 3,1 g Cyloheptanon mit dem Siedepunkt 175—178° unter 760 mm Druck erhalten [68]).

0,0933 g Substanz: 0,2568 g CO_2, 0,0917 g H_2O.

$C_7H_{12}O$	Ber. C 75,0	H 10,7
	Gef. C 75,4	H 11,0

Ein Teil des Cycloheptanons wurde ins Semicarbazon verwandelt, das aus heißem Methylalkohol in langen Tafeln vom Schmelzpunkt 163° kristallisierte [69]).

0,0814 g Substanz: 0,1695 g CO_2, 0,0665 g H_2O.

$C_8H_{15}ON_3$	Ber. C 56,8	H 8,9
	Gef. C 56,9	H 9,15

[68]) Literaturangaben beim Cyclo-pentanon-Versuch.

[69]) Literaturangaben sind bereits beim Cyclo-pentanon-Versuch angeführt.

Weiterhin wurden 7,7 g Cyclooctanon vom Siedepunkt 193—195° unter normalem Druck isoliert[69]). Ein Teil des Cyclooctanons wurde ins Semicarbazon übergeführt, das aus heißem Methylalkohol in langen Tafeln kristallisierte, und den Schmelzpunkt 168—170° zeigte[69]).

0,0742 g Substanz: 0,1595 g CO_2, 0,0624 g H_2O.
$C_9H_{17}ON_3$ Ber. C 59,0 H 9,3
Gef. C 58,7 H 9,4

15 g Cyclohexanon und 14 g Diazomethan geben also:
3 g Pentamethylen-äthylenglykol
3,1 g Cycloheptanon
7,7 g Cyclooctanon.

C. Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde.

1. Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd.

Wie bereits im theoretischen Teil ausgeführt worden ist, kam es bei diesen Versuchen darauf an, festzustellen, ob bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd neben Aceton und seinen Methylierungsprodukten auch Monomethyl-äthylenoxyd (Propylen-oxyd) gebildet wird.

In 15 g frisch destillierten Acetaldehyd wurden 15 g Diazomethan eingeleitet (berechnet 14,3 g). Die Reaktion ist im Anfang sehr lebhaft, das Diazomethan wird sofort verbraucht. Nach dem Einleiten des 15ten g Diazomethan trat keine Reaktion mehr ein. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe einer Widmer-Kolonne unter gewöhnlichem Druck destilliert, und gab folgende Fraktionen:

Fraktion 1. Siedepunkt 30—51° 6,7 g.
Fraktion 2. Siedepunkt 52—58° 5,6 g.
Fraktion 3. Rückstand 5,9 g.

Fraktion 2 erweist sich durch ihren Siedepunkt als Aceton (Siedepunkt 56,5°). Fraktion 1 konnte das Monomethyl-äthylenoxyd (Propylen-oxyd, Siedepunkt 34—35°[70])), und das aus dem Aceton entstehende asym. Dimethyl-äthylenoxyd (Siedepunkt 50—51,5°[71])) enthalten. Zur Prüfung auf diese beiden Aethylenoxyde wurde Fraktion 1 mit verdünnter Schwefelsäure hydratisiert, und zwar stufenweise mit einer Schwefelsäure von verschiedener Konzentration, da bekannt ist, daß sich das asym. Dimethyl-äthylenoxyd leichter hydratisiert als das Monomethyl-äthylenoxyd[72]).

[70]) W. Ipatiew, B. **36**, 2017 (1903).
[71]) Vgl. Anm. 70.
[72]) A. Eltekow, B. **16**, 395 (1883).

Es wurde daher Fraktion 1 mit 20 ccm Wasser und 1 Tropfen 10% iger Schwefelsäure 30 Minuten geschüttelt, hierauf neutralisiert und das Wasser bis auf etwa 5 ccm abdestilliert. Das zurückbleibende Glykol bez. Glykolgemisch wurde mit 20 ccm 20% iger Schwefelsäure erwärmt, wobei die Glykole in die entsprechenden Aldehyde übergehen und zwar das Monomethyl-äthylenglykol in den Propionaldehyd, das asym. Demethyl-äthylenglykol in den Isobutyr-aldehyd:

$CH_3 \cdot CH(OH)—CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$

$(CH_3)_2 C(OH)—CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO$

Der bei dem Erwärmen mit Schwefelsäure entstandene Aldehyd wird abdestilliert, und das Destillat mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin versetzt. Das ausfallende p-Nitro-phenylhydrazon, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gibt prächtige Nadeln mit dem Schmelzpunkt 130—131°. Der Schmelzpunkt des Isobutyr-aldehyd-p-nitro-phenylhydrazons liegt bei 129—130°. Der Mischschmelzpunkt wurde zu 129—130° gefunden. Die Literatur gibt für das p-Nitro-phenylhydrazon des Isobutyraldehyds den Schmelzpunkt 131,0—132° an. (Orange gelbe Nadeln aus Alkohol)[75]). Der Schmelzpunkt des Propion-aldehyd-p-nitro-phenylhydrazons wurde, entsprechend der Literaturangabe, bei 123—124° gefunden. Der Mischschmelzpunkt mit dem erhaltenen Hydrazon lag bei 105°.

Das nach der unvollständigen Hydratation des Aethylenoxyds erhaltene Destillat (20 ccm) wurde zur weiteren Hydratation mit 10 ccm 30% iger Schwefelsäure versetzt, so daß die Schwefelsäurekonzentration jetzt 10% betrug. Nach 14 stündiger Einwirkung wird mit Barytwasser neutralisiert, das Wasser unter gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 30 ccm 20% iger Schwefelsäure erwärmt. Der entstehende Aldehyd wurde mit etwa 5 ccm Wasser zusammen abdestilliert. Das Destillat gab mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin eine gelbe Fällung, die aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt 124,5—125,5° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Isobutyr-aldehyd-p nitro-phenylhydrazon lag bei 126—127°, der jenige mit Propion-aldehyd-p-nitro-phenylhydrazon bei 105—107°.

Der Versuch zeigt also, daß kein Monomethyl äthylenoxyd, sondern ausschließlich asym. Dimethyl-äthylenoxyd bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd entstanden ist. Die Entstehung des asym. Dimethyl-äthylenoxyds ist bemerkenswert, da sonst das Aceton bei Abwesenheit von Katalysatoren nicht mit Diazomethan reagiert. Anscheinend ist das nascierende Aceton reaktionsfähiger.

[73]) Wurtz, A. ch. [3] **55**, 438.
[74]) G. Wagner, B. **21**, 1232 (1888).
[75]) H. D. Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4 235—38; C. 1908 I 1259.

Das bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd entstehende höher siedende Reaktionsprodukt destillierte im Vacuum unter 15 mm Druck bei 71—75°. Erhalten 5,5 g. Das Destillat ist eine wasserhelle Flüssigkeit von Glykolkonsistenz mit einem zugleich an Ketone und höhere Alkohole erinnernden Geruch. Die Substanz ist in Wasser löslich und wird durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden. Sie reduziert Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte, und gibt mit fuchsin-schwefliger Säure eine Violettfärbung. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wurde ein Phenylhydrazon erhalten, das aus Benzol in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 103°—104,5° kristallisierte.

Diese Eigenschaften und die ausgeführte Analyse zeigen, daß es sich um das Hydracetyl-aceton $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ handelt, das durch Wechselwirkung von 2 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Diazomethan entsteht. Die Literatur gibt für das Hydracetyl-aceton und für das Phenylhydrazon des Hydracetyl-acetons die gleichen Eigenschaften wie die gefundenen an[76]). Die Ausbeute an Hydracetyl-aceton beträgt 31,6% der Theorie bezogen auf den angewandten Acetaldehyd.

0,2202 g Substanz: 0,1954 g H_2O, 0,4728 g CO_2.

$C_5H_{10}O_2$	Ber. C 58,8	H 9,8
	Gef. C 58,56	H 9,93

Bei einem Versuch durch Verwendung von überschüssigem Acetaldehyd die Ausbeute an Hydracetyl-aceton zu vergrößern, wurden aus 40 g Acetaldehyd und 20 g Diazomethan (50% der Theorie) 7,1 g Hydracetyl-aceton erhalten. Bezogen auf die gleiche Menge eingeleiteten Diazomethans bedeutet dies keine Vergrößerung der Ausbeute.

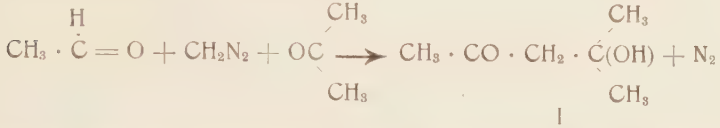
Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß durch Zugabe eines Katalysators die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Diazomethan einen andern Verlauf nimmt, wurde noch ein Versuch ausgeführt, bei dem in eine Lösung von 15 g Acetaldehyd in 80 ccm n-Propylalkohol 16 g Diazomethan eingeleitet wurde. (Berechnet 14,3 g).

Die Aufarbeitung erfolgte in der oben angegebenen Weise. Auch bei diesem Versuch konnte kein Monomethyl-äthylenoxyd nachgewiesen werden. Neben dem Aceton und seinem Methylierungsprodukt, dem asym. Dimethyläthylenoxyd, konnte nur noch das Hydracetyl-aceton aufgefunden werden.

[76]) L. Claisen, A. **306**, 324 (1899).

2. Versuch zur Darstellung von Diaceton-alkohol durch Einwirkung von Diazomethan auf eine Mischung von Acetaldehyd und Aceton.

Entsprechend dem Schema:



schien es nicht ausgeschlossen, durch Einwirkung von Diazomethan auf eine Mischung äquimolekularer Mengen Acetaldehyd und Aceton Diaceton-alkohol (I) zu erhalten.

Der folgende Versuch zeigt jedoch, daß das nicht der Fall ist, sondern daß auch unter diesen Bedingungen ausschließlich Hydracetyl-aceton gebildet wird.

In eine Mischung von 15 g Acetaldehyd und 30 g Aceton wurden 13 g Diazomethan eingeleitet (berechnet 14,3 g für Acetaldehyd). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt mit Hilfe einer Widmer-Kolonne destilliert und gab 38,5 g einer Fraktion mit dem Siedepunkt 33—55° unter normalem Druck, und 4,7 g Rückstand. Dieser Rückstand, im Vacuum destilliert, siedete unter 12 mm Druck bei 65—69° und erwies sich als Hydracetyl-aceton[77]).

0,5 g des Hydracetyl-acetons wurden mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Die Reaktion trat sofort ein, das ganze Reaktionsgemisch wurde fest — Diaceton-alkohol reagiert unter denselben Bedingungen nicht mit Phenylhydrazin —. Aus Benzol kristallisierte das Hydrazon in schönen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 102,5°[78]).

Die Ausbeute an Hydracetyl-aceton: 27% der Theorie bezogen auf Acetaldehyd, ist annähernd dieselbe wie beim Versuch mit reinem Acetaldehyd.

3. Einwirkung von Diazomethan auf Phenyl-acetaldehyd.

In 30 g frisch destillierten Phenyl-acetaldehyd vom Siedepunkt 78—80° unter 12 mm Druck wurden 7 g Diazomethan (berechnet 10,5 g) eingeleitet. Der Aldehyd polymerisierte sich rasch, die Lösung wurde dickflüssig, und nach dem Einleiten von 7 g Diazomethan blieb sie gelb. Hierauf wurde im Vacuum destilliert, wobei 20,5 g einer Fraktion vom Siedepunkt 86—100° unter 14 mm erhalten wurden. Der Rückstand war dunkelbraun und dickflüssig und betrug 7,1 g.

[77]) In der Literatur ist für den Diaceton-alkohol ein Siedepunkt von 63—64° unter 11 mm Druck angegeben. E. Bauer, C. r. 154, 1092—94. C. 1912 I, 1984.

[78]) Literatur bei dem Versuch: Acetaldehyd-Diazomethan.

Die Fraktion vom Kp.$_{14}$ 86—100°, nochmals im Vacuum destilliert, ergab 17,3 g Phenylaceton vom Kp.$_{12}$ 82—90°.

0,0823 g Substanz: 0,2430 g CO_2. 0,0536 g H_2O.

$C_9H_{10}O$	Ber. C 80,6	H 7,5
	Gef. C 80,4	H 7,3

Ein Teil des Phenylacetons wurde ins Semicarbazon verwandelt, das aus Alkohol in schönen weißen, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 186° kristallisierte. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Phenylacetons lag bei 185—186°. In der Literatur wird für das Semicarbazon des Phenylacetons der Schmelzpunkt 188—189°, und für den Siedepunkt des Phenylacetons 210—212° unter normalem Druck angegeben [79]).

0,0924 g Substanz: 0,2120 g CO_2, 0,0587 g H_2O.

$C_{10}H_{13}ON_3$	Ber. C 62,8	H 6,8
	Gef. C 62,6	H 7,1

Der dunkelbraun gefärbte, dickflüssige Rückstand (7,1 g) wurde unter 3 mm destilliert, und gab 2 Fraktionen mit den Siedepunkten 120—168° und 170—180°, die sich beide durch die Analyse als polymerisierter Phenyl-acetaldehyd erwiesen.

4. Einwirkung von Diazomethan auf Phenyl-acetaldehyd in äthylalkoholischer Lösung.

In 20 g Phenyl-acetaldehyd und 120 ccm absolutem Aethylalkohol wurden 16 g Diazomethan (berechnet 7,0 g) eingeleitet. Das Diazomethan wird ziemlich rasch verbraucht, nach dem 16ten g ist die Reaktion praktisch beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter gewöhnlichem Druck, blieb ein gelber Rückstand, 24,6 g [80]), der bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

Fraktion 1.	Kp.$_{10}$ 93,4— 98,0°	7,3 g	$d_{22} = 1{,}0050$; $n_{D,19} = 1{,}5159$
Fraktion 2.	Kp.$_{10}$ 98,5—103°	7,0 g	$d_{22} = 1{,}0010$; $n_{D,19} = 1{,}5144$
Fraktion 3.	Kp.$_{10}$ 103 —115°	5,0 g	$d_{22} = 0{,}9936$; $n_{D,19} = 1{,}5117$

Nach eintägigem Schütteln mit 20 ccm Bisulfitlauge und etwas Aether gaben Fraktion 1 — 1,7 g, Fraktion 2 — 1,7 g, und Fraktion 3 — 4,0 g feste Bisulfitverbindungen. Diese wurden vereinigt, mit Kaliumcarbonat zersetzt und die freiwerdenden Ketone mit Wasserdampf abgeblasen. Das wäßrige Destillat wurde ausgeäthert, und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die mit Aether geschüttelten Bisulfitfiltrate wurden vereinigt, schwach alkalisch ge-

[79]) L. Wolff, A. **325**, 146 (1902).

[80]) Eine Probe des Rückstandes gibt erst nach längerer Zeit mit fuchsin-schwefliger Säure eine geringe Violettfärbung, ein Zeichen, daß der Phenyl-acetaldehyd völlig verbraucht ist.

macht, und zur Gewinnung der aus gelösten Bisulfitverbindungen frei werdenden Ketone mit Wasserdampf behandelt. Das Wasserdestillat wurde ebenfalls ausgeäthert, und die ätherische Lösung zur obigen gegeben.

Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde der Aether abdestilliert. Die zurückbleibenden Ketone 2,4 g — Phenylaceton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und Benzyl-aceton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ — im Vacuum destilliert, gaben unter 10 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion a)	Kp. 90— 97°	0,7 g
Fraktion b)	Kp. 98—104°	0,6 g
Fraktion c)	Kp. 105—107°	0,3 g

die alle mit Semicarbazid-chlorhydrat behandelt wurden. Die Semicarbazone von a und b kristallisierten aus Alkohol in prismatischen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 185—186°. Mit Phenylacetonsemicarbazon gemischt erfolgte keine Depression. In der Literatur wird für das Phenylaceton-semicarbazon der Schmelzpunkt 188—189° angegeben, für das Phenyl-aceton der Siedepunkt 210—212° unter normalem Druck, die Dichte $d^0 = 1{,}02$ und der Brechungsexponent $n_D^{20} = 1{,}5168$ (vergleiche die gefundenen Daten für die Fraktionen der 1. Destillation.) [81])

Das Semicarbazon der Fraktion c kristallisierte aus 70%igem Alkohol in prismatischen, zu Rosetten angeordneten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 143—144°. Mit Benzylaceton-semicarbazon gemischt, wurde keine Depression beobachtet. Für das Benzylaceton-semicarbazon gibt die Literatur den Schmelzpunkt 142° an, für das Benzylaceton den Siedepunkt 115° unter 13 mm Druck, 235° unter normalem Druck, die Dichte $d_{22} = 0{,}9849$ und den Brechungsexponent $n_D^{22} = 1{,}511$. (vergleiche die gefundenen Daten für die Fraktionen der 1. Destillation)[82]).

Die nicht an Bisulfit gegangenen Reaktionsprodukte wurden in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung nacheinander mit Alkali und Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Aether abdestilliert. Der Rückstand, 8,5 g, im Vacuum destilliert, gab unter 10 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion 1.	Siedepunkt 93 — 98°	5,7 g
Fraktion 2.	Siedepunkt 98,5—103°	1,1 g
Fraktion 3.	Siedepunkt 105 —110°	0,6 g,

von denen folgende Analysenzahlen erhalten wurden:

---

[81]) L. Wolff, A. 325, 146 (1902).
[82]) A. Klages, B. 37, 2313 (1904).

Fraktion 1.

Analyse a) 0,2956 g Substanz: 0,8726 g CO_2, 0,2100 g H_2O.
gefunden: 80,6 % C, 7,95 % H.

Analyse b) 0,1594 g Substanz: 0,4706 g CO_2, 0,1192 g H_2O.
gefunden: 80,5 % C, 8,35 % H.

Analyse c) 0,0622 g Substanz: 0,1840 g CO_2, 0,0454 g H_2O.
gefunden: 80,67 % C, 8,17 % H.

Fraktion 2.

0,0764 g Substanz: 0,2259 g CO_2, 0,0574 g H_2O.
gefunden: 80,64 % C, 8,41 % H.

Fraktion 3.

0,0488 g Substanz: 0,1445 g CO_2, 0,0374 g H_2O.
gefunden: 80,76 % C, 8,57 % H.

Die vorstehend genannten Fraktionen können Allylbenzol-oxyd (Benzyl-äthylenoxyd) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH_2}$ und asym. Benzyl-methyl-äthylenoxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_3 \diagdown \diagup O \diagdown}{CH - CH_2}$ enthalten. Für das Allylbenzol-oxyd ist in der Literatur der Siedepunkt 94—98° unter 15 mm Druck angegeben[83]), das asym. Benzyl-methyl-äthylenoxyd ist noch nicht bekannt.

Das Allylbenzol-oxyd $C_9H_{10}O$ enthält: 80,55 % C, 7,52 % H.
Das asym. Benzyl-methyl-äthylenoxyd $C_{10}H_{12}O$ enthält: 81,02 % C, 8,12 % H.

Durch die oben angeführten Analysen konnte also nicht entschieden werden, ob bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenylacetaldehyd, wie es nach dem Moesettig'schen Befund wohl möglich ist, Allylbenzol-oxyd gebildet wird.

---

[83]) Fourneau und Tiffeneau, C. r. 140, 1595—1597; C. 1905 II 237.

Lebenslauf.

Ich, Paul Pöhls, evang.-luth. Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit wurde am 23. April 1906 in Hamburg als Sohn des Direktor des Hansa-Theaters, Willi Pöhls, geboren.

Vom Herbst 1912 bis zum Herbst 1921 besuchte ich die Realschule Eilbeck in Hamburg; vom Herbst 1921 bis zum Herbst 1924 die Oberrealschule St. Georg in Hamburg, die ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Ich widmete mich darauf dem Studium der Chemie an den Hochschulen Kiel vom Wintersemester 1924/25 bis zum Sommersemester 1925 und vom Wintersemester 1926/27 bis zum Wintersemester 1927/28, Hamburg vom Wintersemester 1925/26 bis zum Sommersemester 1926 und Königsberg vom Sommersemester 1928 bis zum Wintersemester 1928/29. Am 21. November 1927 bestand ich das 1. Verbandsexamen in Kiel, am 19. Dezember 1928 das 2. Verbandsexamen in Königsberg.

Vom Januar 1929 bis zum April 1931 war ich anfangs in Königsberg, darauf in Marburg mit vorliegenden Untersuchungen beschäftigt. Am 10. Juni 1931 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Zunächst übte ich dann meine Tätigkeit in Marburg aus, vom 1. April 1933 an bin ich in Wuppertal-Elberfeld beschäftigt.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren Diels, Geiger und Mumm in Kiel, den Herren Rabe und Remy in Hamburg, den Herren Eisenlohr, Meerwein und Sonn in Königsberg und den Herren Grüneisen, Krollpfeiffer, Kutscher, Strecker und Wittig in Marburg, bin ich für meine Ausbildung dankbar.

Vorstehende Versuche wurden vom Januar 1929 bis April 1931 im Chemischen Universitätslaboratorium zu Königsberg und Marburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein, möchte ich auch an dieser Stelle für die Förderung jeder Art, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ, danken.